

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CV.

I. *Untersuchungen über die thermischen Wirkungen des Sonnenspectrums; von Dr. J. Müller in Freiburg.*

Einleitung.

Nachdem man durch Fluorescenz und Photographie die ultraviolette Ausdehnung des Sonnenspectrums genauer kennen gelernt hatte, gewann auch die jenseitige Ausdehnung des Spectrums, d. h. die über das Roth des sichtbaren Spectrums hinausgehende Verlängerung, welche nur durch ihre erwärmenden Eigenschaften merklich wird, ein neues Interesse.

Eine Zusammenstellung aller bis jetzt über die Wärmestrahlen im Sonnenspectrum ausgeführten Untersuchungen hat erst vor Kurzem R. Franz in einem Aufsatz gegeben, welcher in Pogg. Ann. Bd. CI, S. 59 abgedruckt ist; es würde deshalb sehr überflüssig seyn, wenn ich hier die Literatur über diesen Gegenstand nochmals aufführen wollte.

Durch die Untersuchungen Melloni's ist für die Lehre von der strahlenden Wärme eine neue Periode eröffnet worden. So zahlreich aber auch die Entdeckungen sind, welche in Folge der Einführung der Thermosäule und des Multiplicators als Thermoskop nach anderen Seiten hin gemacht wurden, so wurde doch die Kenntniß von den Wärmeverhältnissen des Sonnenspectrums nicht viel weiter gebracht, obgleich Melloni in dem Steinsalz einen Körper gefunden hatte, welcher alle Wärmestrahlen gleich gut durch läßt.

Melloni's Versuche über die Wärme des Sonnenspectrums beschränken sich fast nur darauf, die Lage des thermischen Maximums zu ermitteln. Mit einem Steinsalzprisma experimentirend fand er das Maximum der Erwärmung an einer Stelle, welche ebensoweit jenseits der rothen Gränze des Spectrums liegt, als die Stelle des Uebergangs von Grün in Blau vom rothen Ende absteht, (Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 307). Aber weder in dieser, noch in einer folgenden Abhandlung giebt Melloni numerische Data an: man erfährt weder, welche Ausschläge er bei diesen Versuchen an seinem Thermomultiplicator erhalten hat, noch wie breit die Spectra waren, mit denen er experimentirte; kurz es finden sich in Melloni's Abhandlungen durchaus keine Anhaltspunkte, um daraus die Intensitätscurve der Wärme im Sonnenspectrum abzuleiten.

Während früher Melloni Licht- und Wärmestrahlen als wesentlich verschieden angesehen hatte, sprach er sich später ganz entschieden für die vollkommene Identität derselben aus.

Diese letztere Ansicht, dafs Licht- und Wärmestrahlen gleicher Brechbarkeit absolut identisch seyen, vertreten auch Masson und Jamin (*Compt. rend. tom. 31 p. 14*), welche gefunden haben wollen, dafs von Steinsalz, Bergkrystall, Alaun, Glas, Wasser u. s. w. alle innerhalb des sichtbaren Spectrums liegenden Wärmestrahlen gleich gut durchgelassen werden, dafs also die ungleiche Diathermanität dieser Substanzen nur darin ihren Grund hat, dafs sie für die dunklen, noch weniger als Roth brechbaren Wärmestrahlen eine ungleiche Absorptionsfähigkeit haben. An der Richtigkeit dieses Resultates ist wohl nicht zu zweifeln; die genannten Physiker hätten aber doch die Versuche, durch welche sie sich zu diesem Schlusse berechtigt glauben, nicht zurückhalten sollen; denn ohne experimentelle Begründung hat die blofse Aussage des gefundenen Resultates nur einen geringen Werth für die Wissenschaft. Hätten Masson und Jamin die Beobachtungen publicirt, durch welche sie zu dem oben ausgesprochenen Resultate gelangten, so wür-

den dieselben ohne Zweifel hinlänglich Material bieten, um die thermische Intensitätscurve wenigstens innerhalb des sichtbaren Spectrums zu construiren.

Das Verdienst, zum erstenmale Gröfseangaben über die Wärme an verschiedenen Stellen des Spectrums mitgetheilt zu haben, welche mit Hülfe der Thermosäule und des Multiplicators erhalten worden waren, hat sich R. Franz durch seinen Aufsatz: *» Untersuchungen über die Diathermansie einiger gefärbten Flüssigkeiten »* (Pogg. Ann. Bd. CI, S. 46) erworben.

Durch Franz erfahren wir zuerst (was gewifs jeder Physiker, welcher die thermischen Wirkungen des Sonnenspectrums zum Gegenstand von Experimentaluntersuchungen gemacht hat, beobachten mußte, was bis dahin aber noch keiner ausgesprochen hat), dafs in einem Spectrum, welches rein genug ist, um die Fraunhofer'schen Linien zu zeigen, die thermischen Effecte so gering sind, dafs an brauchbare Messungen derselben nicht zu denken ist.

Das Prisma, mit welchem Franz experimentirte, war ein Flintglasprisma. Durch einen 4^{mm} breiten Spalt drangen die vom einem Metallspiegel reflectirten Sonnenstrahlen in das dunkle Zimmer ein; 32 Millim. hinter diesem ersten Spalt befand sich ein zweiter, 2 Millim. breiter, und dicht hinter diesem zweiten Spalte war das Prisma aufgestellt.

In einem Abstand von 17 Centim. vom Prisma betrug die Breite des sichtbaren Spectrums ungefähr 18 Millim. Denken wir uns den an das rothe Ende des Spectrums angrenzenden Raum in Abtheilungen von 3^{mm} Breite getheilt, so nennt Franz die 1., 2., 3. u. s. w. dieser Abtheilungen die 1., 2., 3. u. s. w. dunkle Zone und fand für die Wärmeeffecte in den einzelnen Abtheilungen des sichtbaren Spectrums und in diesen dunklen Zonen folgende Werthe;

Fünfte dunkle Zone	0,83
Vierte " "	3,01
Dritte " "	6,11
Zweite " "	8,77
Erste " "	11,87

Roth	15,11
Gelb	10,78
Grün	6,39
Blau	3,61
Indigo	1,95
Violett	0,85

Die Zahlen sind nun aber nicht etwa unmittelbar die Werthe der beobachteten Ausschläge des Multipliers, sondern sie sind aus den Mittelzahlen der besten Beobachtungen durch Multiplication mit einem constanten Factor erhalten, dessen Zahlenwerth aber nicht angegeben ist. Es wäre sehr zu wünschen gewesen, daß Franz wenigstens theilweise unmittelbar die beobachteten Ausschläge mitgetheilt hätte, weil man nur dadurch einen Maafsstab für den Grad der Genauigkeit der Resultate erhält.

Da das Glas eine bedeutende Menge dunkler Wärmestrahlen absorhirt, so stellt die nach obigen Zahlen construirte thermische Intensitätscurve keineswegs die Wärmevertheilung in einem vollständigen Wärmespectrum dar: ein solches läßt sich nur mit Hülfe eines Steinsalzprismas erhalten.

Diefs war im Wesentlichen der Stand der Sache, als ich meine Versuche über die thermischen Wirkungen des Sonnenspectrums begann, welche den Gegenstand der folgenden Blätter bilden werden.

Die zu Versuchen über das Wärmespectrum gebrauchten Apparate und ihre Aufstellung.

Bevor ich zu den einzelnen Versuchsreihen übergehe, wird es nöthig seyn, die bei denselben gebrauchten Instrumente und ihre Aufstellung zu besprechen.

Die Thermosäule war in einer, zu Versuchen mit Sonnenstrahlen eingerichteten dunklen Kammer aufgestellt.

Unter den verschiedenen mir zu Gebote stehenden Multiplificatoren gab, mit einer Thermosäule von 40 Wismuth-Antimonpaaren combinirt, derjenige weitaus die bedeutendsten Ausschläge, welchen ich vor einigen Jahren selbst con-

struirt hatte, um Du Bois-Reymond's Versuche über den Muskelstrom zu wiederholen.

Dieser Multiplicator besteht aus 3700 Windungen, welche aber in vier Abtheilungen aufgewickelt sind, von denen jede in zwei Schraubenklemmen endigt, so daß man die einzelnen Abtheilungen nach Belieben hintereinander oder nebeneinander combiniren kann. Bei letzterer Combination waren bei gleicher Bestrahlung der Thermosäule die Ausschläge mehr als doppelt so groß als bei der ersteren, weshalb bei den folgenden Versuchen stets die letztere Combination angewandt wurde, welche eigentlich 925 Windungen von dem 4fachen Querschnitt des einzelnen Drahtes (0,3^{mm} Durchm.) repräsentirt.

Dieser Multiplicator ist an dem Fenster eines benachbarten Zimmers auf einem an der Wand befestigten Consol ein für allemal aufgestellt. Der Haupttheil der Leitung zwischen der Thermosäule und dem Multiplicator war durch zwei 1^{mm} dicke und mit Wolle überspinnene Kupferdrähte hergestellt.

Bevor ich zu den einzelnen Versuchsreihen überging, habe ich den besprochenen Multiplicator nach Melloni's Methode graduirt. Bezeichnen wir mit I die Stromstärke, welche eine Ablenkung von 1° an unserem Instrumente hervorbringt, so ergab sich, daß bis zu 20° hin die Ablenkung der Stromstärke proportional blieb, darüber hinaus aber ergaben sich folgende zusammengehörige Werthe der Ablenkungen und der Stromstärke:

Ablenkung	Stromstärke	Differenz der Stromstärke	
		für 5°	für 1°
25	26	6	1,2
30	32	8	1,6
35	40	12	2,4
40	52	17	3,4
45	69	23	4,6
50	92	30	6,0
55	122	40	8,0
60	162	61	12
65	223	100	20
70	323	187	37
75	510		

Zu den Versuchen über die Wärmestrahlen, welche durch farbige Flüssigkeiten hindurchgelassen werden, benutzte ich die schon erwähnte Thermosäule von 40 Wis-muth-Antimonpaaren, welche schon seit längerer Zeit im Besitze unseres Kabinetts ist und deren Ursprung ich nicht angeben kann. Zu den Versuchen über die Vertheilung der Wärme im Spectrum selbst benutzte ich eine lineare Thermosäule von 15 Paaren, welche ich zu diesem Zwecke anschaffte. Ich habe dieselbe von Lerebours et Secretan in Paris bezogen, in deren Katalog sie unter Nr. 765 auf Seite 93 angeführt ist. Einer ebenso construirten Thermosäule bedienten sich Masson und Jamin zu ihren Versuchen über die Wärme des Sonnenspectrums.

Damit der Leser die Leistungsfähigkeit meiner Apparate mit andern vergleichen könne, führe ich hier einige zu diesem Zwecke angestellte Versuche an.

Die 3 Zoll hohe Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners brachte in 3 Decim. Entfernung auf die quadratische Thermosäule (ohne Reflectionstrichter) strahlend 32° , auf die lineare Thermosäule strahlend 11° Ablenkung an dem oben besprochenen Multiplicator hervor.

Das durch eine Weingeistlampe erhitze geschwärzte Kupferblech, welches ich in der 5. Auflage meines Lehrbuchs der Physik (Bd. II, S. 644) abgebildet habe, brachte aus 2,5 Decim. Entfernung auf die quadratische Thermosäule strahlend 43° , auf die lineare Thermosäule strahlend 14° Ablenkung an denselben Multiplicator hervor.

Die Sonnenstrahlen, mit welchen ich experimentirte, wurden durch den Metallspiegel eines Silbermann'schen *Heliostaten*, welcher vor dem Fenster der dunklen Kammer aufgestellt war, in horizontaler Richtung durch die entsprechenden Oeffnungen im Laden dieses Fensters in den verdunkelten Raum reflectirt.

In Betreff der Genauigkeit der nachfolgenden Versuche habe ich noch einige Bemerkungen zu machen.

Der Multiplicatorkreis ist nur von 5 zu 5 Grad getheilt, die Ablesungen sind deshalb auch höchstens bis auf $\frac{1}{2}$ Grad

genau. Eine gröfsere Genauigkeit in der Ablesung würde übrigens vollkommen illusorisch gewesen seyn, da einerseits die Einstellung der Multiplicatornadel, nachdem man die Thermosäule der Strahlung entzogen hatte, doch nie eine sehr präzise war und Schwankungen machte, deren Amplitude gegen $\frac{1}{2}$ Grad betrug; andererseits aber die Einstellung der linearen Thermosäule, da das Spectrum nicht rein genug war, um Fraunhofer'sche Linien zu zeigen, bei weitem noch nicht auf einen der Ablesung des Multiplicators entsprechenden Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann.

An die Nachweisung wärmeloser Streifen im Spectrum, welche den Fraunhofer'schen dunklen Linien entsprechen, scheint vor der Hand noch nicht gedacht werden zu können, wie denn überhaupt die thermische Untersuchung des Spectrums noch weit von dem Grade der Genauigkeit entfernt ist, den man in der optischen Untersuchung des Spectrums erreicht hat.

In den folgenden Blättern ist das Beobachtungsmaterial soweit mitgetheilt worden, dafs der Leser sich ein Urtheil über die Gränzen der Beobachtungsfehler bilden kann. Ich habe es durchaus vermieden, den Resultaten einen Schein von Genauigkeit zu geben, den sie nicht haben und vor der Hand auch nicht wohl haben können.

Versuche über die Wärmestrahlen, welche von farbigen Flüssigkeiten durchgelassen werden.

Als ich mich entschlofs, Versuche über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum aufzustellen, war ich noch nicht im Besitz einer linearen Thermosäule; ich dachte deshalb ohne eine solche dadurch zum Ziele zu kommen, dafs ich die Wirkung der Wärmestrahlen zu bestimmen suchte, welche durch farbige Flüssigkeiten gegangen waren. Ermittelt man alsdann welcher Theil des sichtbaren Spectrums von den fraglichen Flüssigkeiten durchgelassen wurde, so hoffte ich auf diese Weise die diesem Theil entsprechende Wärmewirkung bestimmen zu können, wobei aber natür-

lich die Identität der Licht- und Wärmestrahlen in dem Sinne, wie Masson und Jamin sie behauptet haben, als vollständig erwiesen angenommen werden mußte.

Die optische Untersuchung der farbigen Flüssigkeiten, mit welchen ich zu experimentiren beabsichtigte, wurde in der Weise ausgeführt, daß ich mittelst eines Flintglasprismas ein vollständiges Sonnenspectrum auf einem Papierschirm erzeugte, sodann die zu untersuchende, zwischen zwei 15^{mm} von einander abstehenden Glasplatten enthaltene Flüssigkeit dicht vor den Spalt setzte, welcher die Sonnenstrahlen einliefs, und endlich beobachtete, welcher Theil des Spectrums unausgelöscht blieb.

Auf diese Weise ergaben sich folgende Resultate:

1. *Cochenillelösung* liefs alle rothen Strahlen bis zum Beginn des Orange vollkommen gut durch, so daß das Roth des Spectrums durch die Cochenillelösung nicht geschwächt wurde; dagegen waren aber alle übrigen Farben des Spectrums vollkommen ausgelöscht.

2. *Lösung von saurem chromsaurem Kali* liefs fast ohne alle Absorption Roth, Orange und Gelb, sodann noch eine Spur Grün durch, während der ganze Rest des Spectrums vollständig absorbirt wurde.

3. *Lösung von Chlorkupfer* absorbirt das ganze Spectrum bis auf das Grün, aber selbst das Grün des Spectrums hatte merklich an Lichtstärke verloren.

4. *Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak* absorbirte vollständig den weniger brechbaren Theil des Spectrums, während Blau, Indigo und Violett ohne merkliche Schwächung durchgelassen wurden.

Um die Absorptionsfähigkeit dieser Flüssigkeiten für Wärmestrahlen zu bestimmen, liefs ich zunächst die vom Metallspiegel reflectirten Sonnenstrahlen durch eine runde Oeffnung von 1 Zoll Durchmesser in den dunklen Raum eintreten. Ungefähr 2½ Meter von der Oeffnung wurde die quadratische Thermosäule so aufgestellt, daß sie gerade in die Mitte des einfallenden Strahlenbündels zu stehen kam. Nachdem die entsprechende Ablenkung am Multiplicator ab-

gelesen war, wurde ein Gefäß von der in Fig. 585 meines Lehrbuchs (5. Aufl. Bd. I S. 506) abgebildeten Einrichtung, dessen Glaswände 15^{mm} von einander abstanden, einmal mit Wasser, dann der Reihe nach mit den oben genannten Flüssigkeiten gefüllt vor die Oeffnung gebracht und jedesmal die am Multiplicator bewirkte Ablenkung beobachtet.

Nun aber ergab sich, daß wenn die Thermosäule durch den Multiplicator geschlossen wurde, immer ein bald größerer bald kleinerer Ausschlag blieb, selbst wenn man möglichst alle Strahlung von der Thermosäule abhielt. Man mußte deshalb aufser der Ablenkung, welche der Multiplicator bei farbiger Bestrahlung der Thermosäule zeigte, auch noch die Ablenkung beobachten, welche vorher und nachher stattfand, während alle Strahlung von der Thermosäule möglichst abgehalten war. Eine derartige Versuchsreihe wird dieß vollkommen verständlich machen.

	Ablenkung.	Ablenkende Kräfte.
Freie Strahlung	67°	
Ohne Strahlung	— 10	273
Reines Wasser	56	140
Ohne Strahlung	— 10	
Cochenillelösung	36	52
Ohne Strahlung	— 10	
Lösung von saurem chroms. Kali	48	91
Ohne Strahlung	— 8	
Lös. v. schwefels. Kupferoxyd-Amm.	6	13
Ohne Strahlung	— 5	

Die in der letzten Columnne angeführten »ablenkenden Kräfte« sind aus den Angaben der vorhergehenden Zahlenreihe leicht zu berechnen. Als die Sonnenstrahlen, bevor sie die Thermosäule trafen, durch reines Wasser gehen mußten, war die Ablenkung 56°. Dieser Ablenkung entspricht nach der Tabelle auf Seite 341 die Stromstärke 130. Zu dieser Stromstärke ist aber noch 10 zu addiren.

Nach diesen, den Gang der Versuche hinlänglich erläuternden Bemerkungen wird es genügen, die Resultate der

drei besten Versuchsreihen dieser Art in der Weise zusammenzustellen, daß der Wärmeeffect der durch farbloses Wasser gegangenen Strahlen mit 100 bezeichnet wird.

	I.	II.	III.	
Farbloses Wasser	100	100	100	100
Rothe Lösung	37	35	38	40
Gelbe Lösung	65	64	70	74
Grüne Lösung	9	—	—	13
Blaue Lösung	9	9	9	13

Daß die Summen der Wärmemengen, welche durch die gelbe, die grüne und die blaue Lösung, (also $70 + 9 + 9 = 88$) nicht gleich ist der durch farbloses Wasser gehenden Wärmemenge 100, liegt offenbar nur daran, daß jede der farbigen Lösungen auch einige Absorption auf Strahlen ihrer Farbe ausübt, wie wir ja von der grünen Lösung wissen, daß sie nicht alle grünen Strahlen des Spectrums durchläßt. Vertheilen wir die Differenz $100 - 88 = 12$ in der Weise, daß 2 auf Roth, 2 auf Orange und Gelb, 4 auf Grün, 4 auf Blau, Indigo und Violett kommt, so ergeben sich für die wärmende Kraft der einzelnen Abtheilungen des Spectrums die in der letzten Verticalreihe obiger Tabelle angegebenen Werthe.

Demnach wäre also die erwärmende Kraft	
aller violetten, indigofarbenen und blauen Strahlen des Spectrums	13
aller grünen Strahlen des Spectrums	13
aller gelben und orangefarbenen Strahlen des Spectrums (74 — 40)	34

Was aber die wärmende Kraft aller rothen Strahlen des Spectrums anlangt, so können wir dafür nicht ohne Weiteres die der rothen Lösung entsprechende Zahl 40 nehmen, weil wir durch unsere Versuche nicht berechtigt sind anzunehmen, daß die rothe Lösung nur rothe und nicht außer diesen noch eine gewisse Menge dunkler Wärmestrahlen durchlässe.

Eine rothe Flüssigkeit, welche nur rothe Strahlen mit Ausschluss der dunklen Wärmestrahlen durchläßt, wird aber

wohl eben so wenig gefunden werden, als es bis jetzt gelungen ist, eine gelbe Flüssigkeit zu finden, welche gelbe Strahlen mit Ausschluss des Rothen durchläßt.

Nach den Versuchen von Franz (Pogg. Ann. Bd. CI. S. 57 und 58) können wir annehmen, daß 43 bis 50 Proc. aller durch die rothe Lösung gehenden Strahlen dunkle Wärmestrahlen sind; es bliebe demnach für die wärmende Kraft aller rothen Strahlen des Sonnenspectrums noch der Werth 20 bis 30 übrig.

So ergibt sich denn aus diesen Versuchen, daß die wärmende Kraft der weniger brechbaren Strahlen des Sonnenspectrum, nämlich der rothen, orangefarbenen und gelben, viel bedeutender ist als die der grünen, blauen, indigofarbenen und violetten. Die oben mitgetheilten Zahlenwerthe würden auch, in Verbindung gebracht mit der Ausdehnung der einzelnen Farben im Spectrum, zur Construction einer Intensitätscurve der wärmenden Kraft des Sonnenspectrums führen. Wir wollen aber die Ausführung derselben unterlassen, da ihr Resultat jedenfalls weniger genau seyn würde, als man von einer directen Untersuchung des Sonnenspectrums in thermischer Beziehung erwarten kann.

Versuche über die Wärmevertheilung im Spectrum eines Gas- und eines Steinsalzprismas.

Nach Beendigung der im vorigen Abschnitt besprochenen Versuchsreihe, ging ich, da unterdessen die lineare Thermosäule angekommen war, zu directen Versuchen über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum über. Ein Sonnenspectrum ohne absorbirte Wärmestrahlen läßt sich bekanntlich nur durch ein Steinsalzprisma erhalten; bevor ich jedoch die Versuche mit einem solchen, welches ich von Hrn. J. V. Albert Sohn in Frankfurt a. M. bezogen hatte, anstellte, hielt ich es für zweckmäßig, erst mit einem Glasprisma zu experimentiren, um die zweckmäßigste Anordnung der Versuche ausfindig zu machen und die nöthige Uebung

in denselben zu erlangen, bevor ich das Steinsalzprisma aus dem Glasgehäuse nahm, in welchem es eingekittet war.

Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde die Aufstellung der Apparate in folgender Weise ausgeführt:

Die von dem Metallspiegel des Heliostaten reflectirten Strahlen gelangten durch einen 3^{mm} breiten Spalt in das dunkle Zimmer. Ungefähr 3 Zoll von diesem Spalt war ein Crownglasprisma so aufgestellt, daß die durchgehenden Strahlen ungefähr das Minimum der Ablenkung erlitten. Auf die Vorderfläche dieses Prismas war ein Stanniolblatt aufgeklebt, aus welchem ein 3^{mm} breiter verticaler Streifen ausgeschnitten und dadurch eine zweite, ganz unmittelbar vor dem Prisma befindliche Spalte gebildet war. Es versteht sich von selbst, daß an der Stelle, wo die Stanniolbelegung weggenommen war, die Glasoberfläche gehörig von Leim gereinigt wurde.

Die lineare Thermosäule wurde in einem solchen Abstand von dem Prisma aufgestellt, daß das sichtbare Spectrum daselbst eine Breite von 18^{mm} hatte, wie bei den Versuchen von Franz. Sie war auf die Messingschiene des Melloni'schen Apparats aufgesetzt, welche rechtwinklig stand zu der Richtung des aus dem Prisma austretenden Strahlenbündels. Die Schiene, auf welcher die Thermosäule leicht verschoben und beliebig festgestellt werden konnte war in Pariser Linien getheilt.

In die Leitung, welche die Thermosäule mit dem Multiplicator verband, wurde ein Commutator eingeschaltet und für jede Stellung desselben eine Ablesung vor, während und nach der Bestrahlung der Thermosäule durch eine bestimmte aus dem Prisma austretende Strahlengattung vorgenommen.

Ein Beispiel mag diesen Gang der Beobachtung erläutern. Die Thermosäule wurde in das Roth des Spectrums eingestellt, sodann die durch den ersten Spalt eintretenden Sonnenstrahlen durch einen Schirm von Pappendeckel aufgefangen, also die Thermosäule der Strahlung entzogen.

Nachdem nun der Commutator geschlossen worden war, stellte sich die Nadel des Multiplicators auf

$$+ 3^{\circ},5$$

ein. Nun wurde der Schirm entfernt welcher die Strahlen von dem Prisma abhielt, so daß die Thermosäule von rothen Strahlen getroffen wurde; die Nadel des Multiplicators stellte sich auf

$$- 7^{\circ}$$

ein. Nachdem die einfallenden Strahlen wieder aufgefangen worden, die Thermosäule also abermals der Strahlung entzogen worden war, ging die Nadel des Multiplicators wieder auf

$$+ 3^{\circ},5$$

zurück. Daraus folgt aber, daß die Bestrahlung der Thermosäule durch die rothen Strahlen in diesem Falle eine Ablenkung von $10,5^{\circ}$ hervorbrachte.

Der Commutator wurde nun umgekehrt und die Beobachtung in gleicher Weise wiederholt und nun ergab sich für die Bestrahlung der Thermosäule durch die rothen Strahlen eine Ablenkung von $9^{\circ},5$. Im Mittel entspricht also der thermischen Wirkung, welche die rothen auf die Thermosäule fallenden Strahlen hervorbringen, eine Ablenkung der Multiplicatornadel von 10 Graden.

In der folgenden Tabelle sind nun die auf diesem Wege für die verschiedenen Stellen des Spectrums erhaltenen Mittelwerthe der thermischen Effecte zusammengestellt.

Gränze von Indigo und Violett	2°
Mitten im Blau	4
Mitten im Gelb	7
Mitten im Roth	10
1" über die rothe Gränze hinaus	12
2" " " " " "	11
4" " " " " "	7
6" " " " " "	2

Nach diesen Beobachtungen liegt also in dem Spectrum unseres Crownglasprismas das Maximum der Wärme noch über die rothe Gränze hinaus, während Franz das ther-

mische Maximum für sein Flintglasprisma im Roth selbst fand. Diese Abweichung läßt sich aber leicht erklären. Der Weg, den die Strahlen innerhalb des Franz'schen Prismas zurückzulegen hatten, betrug ungefähr 18 Millim., während ich die Spalte in der Stanniolbelegung so angebracht hatte, daß der Weg, welchen die Strahlen im Glas zu durchlaufen hatten, nur 10^{mm} betrug. Da nun aber das Glas auf die dunklen Wärmestrahlen absorbirend wirkt, so wird das thermische Maximum offenbar gegen das Roth hinverschoben, wenn die Dicke der zu durchwandernden Glasschicht zunimmt.

Nach den obigen Zahlenangaben ist nun die thermische Intensitätscurve *RabS* in Fig. 1 auf Taf. III. für das Spectrum eines Glasprismas construiert. Man übersieht aus derselben, daß die thermische Verlängerung des Spectrums über das Roth hinaus noch einen Raum einnimmt, welcher nahezu eben so lang ist als das ganze sichtbare Spectrum, welches in unserer Figur durch eine Klammer bezeichnet ist. Für diesen sichtbaren Theil des Spectrums ist auch, der bessern Orientirung wegen, die Lage der wichtigsten Fraunhofer'schen Linien bezeichnet.

Nach den Beobachtungen von Franz ist der dunkle Theil des Wärmespectrums ungefähr eben so groß, wie ich ihn gefunden habe, wie denn überhaupt jene Beobachtungen mit den meinigen wenn auch nicht ganz übereinstimmen, doch keine wesentlichen Abweichungen zeigen. Ich hielt es deshalb auch für unnöthig eine zweite Versuchsreihe mit dem Glasprisma anzustellen und ging alsbald zu den Versuchen mit dem Steinsalzprisma über.

Dieses Prisma war ein gleichseitiges; jede Seite war 36^{mm} lang, die Höhe des Prismas betrug 44^{mm}. Da man auf dieses Prisma nicht ein Stanniolblatt aufkleben konnte, ohne die Eintrittsfläche zu verderben, so wurde das Stanniolblatt durch eine Platte von Messingblech ersetzt, in welcher ein Spalt von 3^{mm} Breite angebracht war, und welcher dicht vor die Eintrittsfläche des Steinsalzprismas aufgestellt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zweier

Versuchsreihen zusammengestellt, von denen jede ganz in der Weise ausgeführt wurde, wie die oben besprochene Versuchsreihe mit dem Glasprisma

	I.	II.
Violettes Ende	0,5°	—
Im Blau	3,0	2,0°
Im Gelb	5,5	4,8
Im Roth	7,3	6,0
1" i. D.	9,7	8,3
3" i. D.	11,5	9,7
4" i. D.	10,5	7,5
6" i. D.	1,0	1,2

Nehmen wir aus den beiden nebeneinander stehenden Zahlen das Mittel, multipliciren wir dasselbe mit einem Factor, welcher für Roth das Product 10 giebt, so kommt

Im Blau	3,7
Im Gelb	7,9
Im Roth	10,0
1" i. D.	13,2
3" i. D.	15,9
4" i. D.	13,2
6" i. D.	1,7

Dafs die Ausschläge für den sichtbaren Theil des Spectrums bei den Versuchen mit dem Steinsalzprisma geringer ausfielen als bei denen mit dem Glasprisma, hat offenbar nur darin seinen Grund, dafs die Flächen des Steinsalzes doch nicht ganz so vollkommen geschliffen und polirt werden können als die des Glases, und ferner darin, dafs in einer Partie des Steinsalzprismas eine schwache Trübung vorhanden war.

Diese Zahlen stimmen nun freilich selbst innerhalb des sichtbaren Spectrums nicht ganz mit denen für Glas erhaltenen überein, allein die gewifs nur von Beobachtungsfehlern herrührenden Differenzen sind nicht der Art, dafs man wegen ihrer die Identität der thermischen Intensitätscurve für das Glas und Steinsalzprisma innerhalb des sichtbaren Theils des Spectrums in Zweifel ziehen dürfte. (Von einer

Berücksichtigung der Unterschiede der partiellen Dispersion von Glas und Steinsalz kann natürlich hier keine Rede seyn.) Ueber die rothe Gränze des sichtbaren Spectrums hinaus gehen aber die beiden Intensitätscurven bedeutend auseinander, wie man Fig. 1 Taf. III sieht, in welcher die Curve *RacS* dem Spectrum des Steinsalzprismas entspricht.

In diesem Spectrum liegt also das thermische Maximum noch weiter vom Roth ab, als beim Spectrum des Glasprismas und zwar ist der Abstand dieses Maximums von der Gränze des Roth übereinstimmend mit Melloni's Versuchen ungefähr ebenso groß wie der Abstand des Uebergangs von Grün in Blau von der rothen Gränze des Spectrums.

Die dunkle thermische Verlängerung des Spectrums ist diesen Versuchen zu Folge für Steinsalz nicht größer als für Glas.

Da nun das Steinsalz die Wärmestrahlen aller Art gleich gut durchläßt, so stellte uns die Curve *RacS* die wahre Vertheilung der Wärme in einem nicht durch partielle Absorption alterirten Brechungsspectrum dar.

Bestimmung des Brechungsexponenten und der Wellenlänge der äußersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums.

Durch die obigen Versuche ist dargethan, daß die dunklen Wärmestrahlen, welche im Sonnenspectrum enthalten sind, noch weit über die rothe Gränze des sichtbaren Spectrums hinausgehen, und zwar so, daß die Fraunhofer'sche Linie *B* (für ein Crownglasspectrum) ungefähr in der Mitte liegt zwischen dem violetten Ende des Spectrums und den äußersten dunklen Wärmestrahlen desselben (Fig. 1 Taf. III). Da nun für Crown Glas der Brechungsexponent für *H* ungefähr 1,546, für *B* ungefähr 1,526 ist, so ergibt sich, daß der Brechungsexponent der äußersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums ungefähr 1,506 ist.

Was nun die Bestimmung der Wellenlänge der dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums betrifft, so kann man

begreiflicherweise die Methoden nicht in Anwendung bringen, welche zur Bestimmung der Wellenlänge der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen angewandt worden sind, sondern man muß die Wellenlänge der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen als bekannt voraussetzend, nach dem Zusammenhange zwischen Brechungsexponent und Wellenlänge aus dem Brechungsexponent der äußersten dunklen Wärmestrahlen auf ihre Wellenlänge schließen.

Mit Cauchy's Dispersionsformel, welche den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Brechungsexponent darstellen soll, scheinen die Resultate meiner Versuche in Widerspruch zu stehen. Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand später ausführlicher zu erörtern.

Ich versuche nun den Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Brechungsexponent durch eine empirische Formel darzustellen. Bezeichnen wir die Wellenlänge mit w , den Brechungsexponenten mit e , so können wir setzen

$$w = a + be + ce^2 \quad \dots \quad 1)$$

Setzen wir in diese Gleichung der Reihe nach drei zusammengehörige Werthe von w und e , nämlich: der Fraunhofer'schen Linie B entsprechend,

$$w = 690 \quad e = 1,526$$

dann der Fraunhofer'schen Linie F entsprechend

$$w = 485 \quad e = 1,536$$

und endlich der Fraunhofer'schen Linie H entsprechend

$$w = 396 \quad e = 1,546$$

(indem man, um die vielen Decimalstellen zu vermeiden, die wahren Werthe von w mit 1000000 multiplicirt) so erhalten wir drei Gleichungen, aus denen sich folgende Werthe von a , b und c ergeben:

$$a = 1391460$$

$$b = -1796460$$

$$c = 580000.$$

Setzen wir diese Zahlenwerthe in Gleich. 1), so kommt

$$w = 1391460 - 1796460 e + 580000 e^2 \quad \dots \quad 2)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich endlich für die Wellenlänge der äußersten Wärmestrahlen des Sonnenspectrums,

wenn wir für e den Brechungsexponent derselben, nämlich $e = 1,506$ substituiren; man findet alsdann

$$w = 1770$$

oder vielmehr

$$w = 0,00177$$

wenn man den aus Gleichung (2) berechneten Werth mit 1000000 dividirt.

Leichter und übersichtlicher gelangt man zu demselben Resultat auf geometrisch-graphischem Wege. In Fig. 2 Taf. III repräsentirt die Linie RS das durch ein Crownglasprisma hervorgebrachte Sonnenspectrum und zwar in gleicher Ausdehnung wie in Fig. 1 Taf. III. In den Punkten H , G , F , D und B , welche den gleichnamigen an diese Stellen fallenden Fraunhofer'schen Linien entsprechen, sind Perpendikel errichtet und deren Länge der Wellenlänge proportional, aufgetragen, und zwar auf die Weise, daß eine Höhendifferenz von 5 Millim. einem Unterschied der Wellenlänge von $0,0001^{\text{mm}}$ entspricht. Die über die Gipfelpunkte der Perpendikel in H , G , F , D und B gezogene Curve ab stellt nun das Gesetz dar, nach welchem die Wellenlänge vom Brechungsexponenten im Crownglase abhängt.

Die Curve ab ist aber nun über b hinaus in der Weise verlängert, daß der Verlauf der Verlängerung bc sich möglichst gut an den Verlauf des durch Beobachtungen bestimmten Curvenstücks ab anschließt oder mit anderen Worten das Gesetz, nach welchem Wellenlänge und Brechungsexponent innerhalb des sichtbaren Theils des Spectrums zusammenhängen, ist auf graphischem Wege auch auf die ultrarothern dunklen Wärmestrahlen übertragen worden.

Errichtet man nun in S , d. h. in dem Punkt, welcher den äußersten Gränzen der dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums entspricht, ein Perpendikel, so trifft dasselbe unsere Curve in einem Punkte c , dessen Höhe über der Abscissenlinie RS einer Wellenlänge $0,0019$ entspricht, d. h. die Wellenlänge der äußersten dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums ist

$$0,0019 \text{ Millim.}$$

Wir können diesen Werth natürlich nicht als einen genauen, sondern nur als einen angenäherten bezeichnen, da die Erweiterung eines jeden empirischen Gesetzes über die Gränzen der Beobachtungen hinaus, aus welchen es abgeleitet wurde, nie auf groſse Genauigkeit Anspruch machen kann, mag diese Erweiterung nun auf algebraischem, oder wie es hier geschehen ist, auf geometrisch-graphischem Wege ausgeführt worden seyn.

Als Mittel aus dem durch Rechnung gefundenen Werth 0,00177 und dem auf geometrisch-graphischem Wege ermittelten Werthe 0,0019 ergibt sich

$$w = 0,00183 \text{ Millim.}$$

als Wellenlänge der äufsersten dunklen Strahlen des Sonnenspectrums.

Die Wellenlänge der alleräufsersten fluorescirenden Strahlen, welche im Sonnenlicht enthalten sind, ist nach Esselbach's Untersuchungen 0,0003 Millim. (siehe mein Lehrbuch der Physik 5. Aufl. Bd. I S. 698; Pogg. Ann. XCVIII, S. 513). Der nächst niederen Octave dieser allerbrechbarsten Strahlen kommt die Wellenlänge 0,0006^{mm} zu, welche, wie man aus Fig. 2 Taf. III ersieht, nahezu dem Fraunhofer'schen Streifen *D* im Orange entspricht.

Die zweit niedere Octave der allerbrechbarsten Strahlen mit der Wellenlänge 0,0012^{mm} fällt bereits mitten in die dunklen Wärmestrahlen des Sonnenspectrums, die dritt niedere Octave mit der Wellenlänge 0,0024 fällt aber noch über die der geringsten Brechbarkeit entsprechende Gränze *S* des Sonnenspectrums hinaus. *Im Ganzen umfaßt also das Sonnenspectrum etwas über 2½ Octaven, d. h. Strahlen von der Wellenlänge von 0,0003 bis zur Wellenlänge von 0,0018 Millim.*

Vertheilung der Wärme im Diffractionsspectrum.

Es ist bekannt, daß die Farben in einem Gitterspectrum ganz anders vertheilt sind als in einem prismatischen Spectrum; es läßt sich also voraus sehen, daß die Intensitätscurve der Wärme für ein Gitterspectrum eine ganz andere

Gestalt haben wird, als die in Fig. 1 Taf. III verzeichnete, welche sich auf ein prismatisches Spectrum bezieht.

Die ersten Versuche über die Wärme im Diffractionsspectrum hat meines Wissens Draper angestellt (*Philosophical Magazine* 1857, Vol. XIII. pag. 153), welcher mit einem durch Reflexion erhaltenen Gitterspectrum experimentirte. Die Art, wie er seine Versuche anstellte, ist höchst unvollständig beschrieben und über die Gröfse der Effecte, welche er am Multiplicator erzielt hat, giebt er nicht die mindeste Auskunft; er behauptet nur, das Maximum der Erwärmung im Gelb gefunden zu haben. Wenn auch, wie er selbst sagt, seine Resultate *„imperfect and incomplete“* waren, so wäre doch immerhin eine genauere Beschreibung der angewandten Apparate, der Anordnung des Versuchs und seiner Ergebnisse für den Physiker von Interesse gewesen.

Wenn ich es recht verstanden habe, so wendet Draper als Thermosäule ein einziges thermo-elektrisches Element an; es ist also auch nicht zu verwundern, wenn die thermischen Wirkungen, welche er beobachtete, wie er selbst zugiebt, sehr gering waren; ja ich kann nach meinen Erfahrungen kaum begreifen wie er mehr als Spuren jener Wirkungen beobachten konnte.

Im Besitz eines ausgezeichneten Ruscitters, dem ähnlich mit welchem Eisenlohr (*Pogg. Ann.* Bd. XCVIII S. 354) experimentirte, und welches ich gleichfalls der freundschaftlichen Güte des Hrn. Prof. Schwed verdanke, stellte ich Versuche über die strahlende Wärme im Diffractionsspectrum an, fand aber, obgleich ich eine lineare Thermosäule von 15 Paaren anwandte, die thermischen Effecte so gering, dafs ich die Hoffnung aufgab auf diesem Wege einigermaßen brauchbare Resultate zu erzielen; denn merkliche Ausschläge des Multiplicators erfolgten erst, wenn ich die Thermosäule dem Gitter bis auf einen Abstand näherte, für welchen die Spectra so unrein waren, dafs das erste vollkommen in das zweite überging.

Die geringe Erwärmung im Diffractionsspectrum ist leicht

erklärlich. Bei Vermeidung einer Linse darf man höchstens einen 2^{mm} breiten Theil des Gitters in Anwendung bringen, wenn man noch einigermaßen reine Spectra erhalten will. Als ich nun die etwas über 2^{mm} breite lineare Thermosäule an die Stelle des Gitters setzte, war die Totalwirkung, welche das direct auf die Thermosäule fallende Strahlenbündel am Multiplicator hervorbrachte, eine Ablenkung von 30°. Wenn nun dieselbe Strahlenmenge auf einen 2^{mm} breiten Theil des Gitters fällt, so wird ungefähr die Hälfte aller Strahlen durch die undurchsichtigen Partien des Gitters aufgefangen, es bleibt also noch eine thermische Totalwirkung von 15° übrig. Diese Wärme vertheilt sich aber auf eine ganze Reihe von Spectren. Nehmen wir das Mittelbild mitgerechnet nur 7 an, so bleiben, wenn man von allen andern Verlusten abstrahirt, für die thermische Gesamtwirkung eines einzelnen Beugungsspectrums kaum noch 2° übrig. Wenn aber die Gesamtwirkung eines solchen Spectrums nur 2° ist, so kann man in den einzelnen Theilen desselben unmöglich namhafte Wärmeeffecte erwarten.

Obleich die experimentalen Hilfsmittel zu diesem Zweck bis jetzt noch nicht so weit vervollkommen sind, daß man den Verlauf der Wärmecurve im Diffractionsspectrum aus directen Versuchen ableiten kann, ist es doch möglich auf indirectem Wege dieses Ziel zu erreichen; es läßt sich nämlich der Verlauf der Wärmecurve im Diffractionsspectrum aus dem Verlauf der für das Brechungsspectrum ermittelten Wärmecurve Fig. 1 Taf. III und zwar am einfachsten auf folgende Weise ableiten.

Denken wir uns in Fig. 2 Taf. III von den Punkten, in welchen die horizontalen Linien die Curve *abc* treffen, Perpendikel auf die Linie *RS* gefällt, so wird durch diese Perpendikel die ganze Länge des Spectrums in 15 Abtheilungen getheilt, deren jede einer Differenz der Wellenlänge von 0,0001 Millim. entspricht, d. h. von der Linken zur Rechten fortschreitend entspricht jeder folgenden Verticalen eine um 0,0001 Millim. größere Wellenlänge. Fig. 3 Taf. III stellt

nun die Wärme-Intensitäts-Curve des Brechungsspectrums sammt diesen Verticalen dar.

Soll nun ein Diffractionsspectrum von gleicher Breite HS wie das Brechungsspectrum Fig. 3 Taf. III in 15 Theile getheilt werden, deren jeder einer Zunahme der Wellenlänge von 0,0001 Millim. entspricht, so ist die ganze Länge HS in 15 gleiche Theile zu theilen, wie dies in Fig. 4 Taf. III geschehen ist. Die entsprechenden Abtheilungen des Brechungs- und Beugungsspectrums sind demnach von ungleicher Breite; dieselbe Strahlenmenge ist in dem einen auf eine gröfsere oder kleinere Strecke vertheilt als im andern, weshalb denn auch für entsprechende Stellen beider Spectra die Erwärmung ungleich ausfallen mufs.

Die Strecke vom Violett bis gegen die Gränze von Blau und Grün hin zwischen den Verticalen 0,0004 und 0,0005 nimmt im prismatischen Spectrum Fig. 3 Taf. III eine Breite von 22, im Gitterspectrum nur eine Breite von 6^{mm} ein. Im Gitterspectrum sind also die violetten, indigofarbenen und blauen Strahlen auf $\frac{3}{11}$ des Raumes zusammengedrängt, welchen sie im prismatischen Spectrum einnehmen; die Intensität der Erwärmung mufs also für die fragliche Stelle im Diffractionsspectrum auch $\frac{11}{3}$ mal gröfser seyn als für das Refractionsspectrum Fig. 3 Taf. III, und deshalb ist die Ordinate in der Mitte zwischen den Verticalen 0,0004 und 0,0005 in Fig. 4 Taf. III auch $\frac{11}{3}$ mal gröfser gemacht als die Höhe der Ordinate in der Mitte zwischen 0,0004 und 0,0005 in Fig. 3 Taf. III.

Die Abtheilung zwischen den Verticalen 0,0005 und 0,0006 (vorzugsweise Grün und Gelb enthaltend) ist in Fig. 3 12 Millim., in Fig. 4 6 Millim., also nur halb so breit. Da nun die Ordinate in der Mitte zwischen 0,0005 und 0,0006 für Fig. 3 16 Millim. hoch ist, so mufs man die entsprechende Ordinate in Fig. 4 doppelt so hoch, also 32 Millim. hoch machen, wenn sie der hier stattfindenden Erwärmung proportional seyn soll.

In derselben Weise fortfahrend sind nun Punkte bestimmt worden, über welche man die Intensitätscurve Fig. 4

gezogen hat, indem man nämlich die Mitte einer jeden Abtheilung in Fig. 4 um so vielmal höher oder niedriger machte als die entsprechende Ordinate in Fig. 3, als die Breite der Abtheilung in Fig. 4 kleiner oder gröfser ist als die Breite der entsprechenden Abtheilung in Fig. 3.

Wenn auch die Curve Fig. 4 auf grofse Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, so stellt sie im Wesentlichen die Vertheilung der Wärme im Diffractionsspectrum doch richtig dar. Dadurch wird nun allerdings bestätigt, dafs im Diffractionsspectrum das Maximum der Erwärmung in das Gelb fällt, wie Draper behauptet hat, aber es folgt daraus durchaus nicht, *„that the distribution of heat corresponds to the distribution of light,“* wie Draper meint, welcher zu glauben scheint, dafs vom Gelb aus die Intensität der Wärme wie die des Lichtes in gleicher Weise gegen die violette und rothe Gränze des sichtbaren Spectrums hin abnimmt, und welcher somit den dunklen Theil des Wärmespectrums ganz ignorirt.

Da die Intensitätscurve des Lichtes im Brechungsspectrum so durchaus vom Verlauf der Wärmecurve abweicht, so können beide Curven für das Diffractionsspectrum nicht zusammenfallen, wenn auch die Intensitätsmaxima für Licht und Wärme im Diffractionsspectrum einander ungleich näher liegen als im Refractionsspectrum.

Aus Fig. 4 Taf. III ersehen wir, dafs die dunklen Wärmestrahlen im Diffractionsspectrum einen Raum einnehmen, welcher ungefähr $3\frac{1}{2}$ mal so breit ist als das ganze sichtbare Spectrum. In dem durch ein Gitter gebildeten Diffractionsbilde (Vergl. mein Lehrbuch der Physik 5. Aufl. Bd. I S. 622 Fig. 699) reicht demnach der dunkle Theil des ersten Wärmespectrums auf jeder Seite bis zum Violett des dritten Lichtspectrums also von *R* bis *V'*. Es ist also fast das ganze zweite Lichtspectrum noch durch die dunklen Wärmestrahlen des ersten Spectrums überdeckt, ein Umstand, welcher es, ganz abgesehen von sonstigen Schwierigkeiten, unmöglich macht direct die Intensitätscurve eines einzelnen Diffractionsspectrums isolirt zu verfolgen.

II. *Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums einiger Salzlösungen durch Aenderungen der Temperatur erleidet;*
von P. Kremers.

Die nachfolgende Untersuchung reiht sich unmittelbar an eine frühere (Bd. 100, S. 394) an und wurde auch im Wesentlichen wie jene durchgeführt. Nur hin und wieder wurden einzelne Aenderungen getroffen und sind auch nur diese im Folgenden angeführt, wogegen hinsichtlich des Uebrigen auf die frühere Arbeit verwiesen wird.

Da der früher benutzte Ausdehnungsapparat defect geworden war, so wurde für die folgende Untersuchung ein ganz neuer Apparat hergestellt, welcher sowohl hinsichtlich der Form genau mit dem früher beschriebenen übereinstimmt, als auch wenigstens annähernd dessen Dimensionen hat ¹⁾. Die beiden Capillarröhren waren, soweit sie getheilt, vollständig cylindrisch ²⁾. Die Theilstriche waren äußerst fein und mit Flusssäure geätzt; ihr Abstand betrug nur die Hälfte der früheren, also nur 0,6^{mm}, wovon ganz bequem noch der vierte Theil geschätzt werden konnte. Auch dieser Apparat war, wie die früheren, von Hrn. Heinr. Geißler in Bonn angefertigt, mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht worden.

Bei 11° C. enthielten die beiden Röhren die hiernächst folgenden Gewichte Quecksilber:

Röhre a.

510,5	Theilstriche wogen	4,4974	Grm., also 1	Theilstrich	=	0,008810
393,25	„ „	3,4658	„ „	„	=	0,008813
						Mittel = 0,0088115

- 1) Das cylindrische Gefäß sowohl als auch die Röhren waren aus ein und derselben Glasmasse gezogen.
- 2) Nur die Röhre b war, wie man aus den nachfolgenden Zahlen ersieht, in ihrer Mitte um ein Minimum weiter als an ihren beiden Enden. Die dadurch verursachten Fehler berechneten sich indess als so gering, daß sie füglich vernachlässigt werden konnten.

Röhre b.

412 Theilstriche wogen	2,9478 Grm., also 1 Theilstrich	= 0,007155
391,5 " " "	2,8025 " " " "	= 0,007158
352,75 " " "	2,5256 " " " "	= 0,007160

Für die Röhre *b* wurde als Mittel genommen der Werth 0,007158. Bei derselben Temperatur enthielt der Apparat bis zu den Theilstrichen 130,5 (*a*) und 128,5 (*b*) an Quecksilber 169,3482 Grm.

Bei 100°,4 C. stand das Quecksilber bei den Theilstrichen 279,5 (*a*) und 273,5 (*b*).

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers für 1° C. zu 0,00015527. Subtrahirt man diesen Werth von der wirklichen Ausdehnung des Quecksilbers 0,00018153, wie sie Regnault fand, so erhält man für den Ausdehnungscoefficienten des Glases den Werth 0,00002626.

Die zu untersuchenden Salzlösungen wurden wie früher in einem kleinen enghalsigen Kölbchen bis zum Kochen erhitzt und darauf noch während fünf Minuten in lebhaftem Sieden erhalten.

Das Thermometer, welches die Temperatur 19°,5 C. angab, war das frühere; für die höheren Temperaturen hatte mir Hr. Geißler ein neues Thermometer angefertigt, welches in Fünftel-Grade eingetheilt ist. Die Capillarröhre dieses Instruments ist zwischen 0 und 100° vollständig cylindrisch und, mit dem Normalthermometer des Hrn. Geißler verglichen, zeigt es keine merklichen Unterschiede. Anfänglich zeigte dieses Thermometer keine Depression des Nullpunktes, wenn es den Dämpfen des siedenden Wassers ausgesetzt wurde; erst nachdem es vielleicht einen Monat hindurch tagtäglich gebraucht war, trat diese Aenderung ein, doch betrug sie selbst dann nicht mehr als 0°,1 C. Auf diesen Umstand wurde so viel als möglich Rücksicht genommen.

Die hiernächst untersuchten Salzlösungen sind dieselben, welche schon früher (Bd. 104, S. 133) hinsichtlich ihrer relativen Räume untersucht wurden und wird daher, was Dar-

stellung und Reinigung anlangt, auf jene Abhandlung verwiesen.

Nachdem die Salzlösungen hinsichtlich ihrer Ausdehnung untersucht waren, wurde ihr spec. Gewicht bei $19^{\circ},5$ C. bestimmt, das des luftfreien Wassers bei derselben Temperatur als Einheit gesetzt. Aus den spec. Gewichten wurde alsdann mit Zugrundlegung der früheren Bestimmungen der Gehalt an wasserfreien Salzatomen durch graphische Interpolation abgeleitet. Die Bestimmung der spec. Gewichte konnte mit dem früher (Bd. 95, S. 116) beschriebenen Apparate ausgeführt werden. Da indeß mit jenem Apparate nur bei einer Luftwärme von weniger als $19^{\circ},5$ gearbeitet werden konnte, so wurde bei den folgenden Bestimmungen der durch beistehende Zeichnung dargestellte ganz einfache



Apparat benutzt. Die beiden an ihren Enden durch aufgeschliffene Hütchen verschließbare Capillarröhren sind in ihren oberen Theilen cylindrisch, gleich weit und in gleiche Theile eingetheilt. Das Volum dieses Apparats war nur um etwas kleiner als das des Ausdehnungsapparates. Das Umfüllen erforderte nur wenige Minuten und wurde dazu ein enghalsiges cylindrisches Gefäß benutzt, so daß bei dieser Operation eine etwaige Aenderung des Concentrationsgrades gar nicht zu befürchten war.

Es folgt hiernächst eine Zusammenstellung der unmittelbaren Beobachtungen:

Lösungen von Chlorstrontium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3823 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 65,2 Atome SrCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
$19^{\circ},5$ C.	66,0	30,0	$79^{\circ},9$	331,0	320,5
39 ,9	148,75	120,0	99 ,9	431,0	434,0
59 ,8	236,0	216,0			

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3014 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 50,0 Atome SrCl enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	31,0	23,5	60°	276,0	270,5
19 ,5	101,5	93,5	80	376,0	372,5
40 ,2	186,0	179,0	100,2	487,5	484,5

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2059 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 32,6 Atome SrCl enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	28,5	17,5	60°,1	258,0	252,75
19 ,5	88,0	79,0	80 ,2	361,5	360,5
40	167,0	159,25	100 ,0	476,25	480,0

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1046 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 16,0 Atome SrCl enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	36,75	26,5	60°,1	238,0	238,5
19 ,5	75,5	73,0	80 ,1	347,0	352,0
40 ,1	147,5	145,0	99 ,9	471,0	484,0

Lösungen von Chlorcalcium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,0852 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 20,2 Atome CaCl enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	52,5	63,75	60°,1	253,5	269,5
19 ,5	94,75	108,0	80 ,1	359,5	378,5
40 ,1	165,0	179,0	99 ,9	481,0	504,0

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1652 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 41,2 Atome CaCl enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	56,0	44,0	60°	276,5	278,0
19 ,5	115,0	107,0	80	372,5	383,0
40 ,1)	191,5	187,0	99,5	475,5	498,0

1) Die Rührvorrichtung war soweit verbessert, daß fortan immer bei den Temperaturen 40, 60 und 80° beobachtet werden konnte.

Nach diesem Versuche zeigte der Apparat einen kleinen Rifs im Cylinder. Mit einer feinen Stichflamme wurde dieser wieder verschmolzen, wobei indeß der Cylinder an der Löthstelle sich etwas zusammenschnürte. Der Apparat faßte jetzt bei 11° C. bis zu dem Theilstriche 0 in jeder der beiden Capillarröhren 167,0270 Grm. Quecksilber. Als Ausdehnungscoëfficient des Glases wurde wieder der oben genannte angenommen.

Mit diesem Apparate wurden folgende Beobachtungen gemacht:

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2447 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 65,0 Atome Ca C' enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	74,0	46,25	60°	312,0	299,5
19 ,5	146,0	120,5	80	405,0	400,0
40	226,5	207,0	99,7	501,0	507,0

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3094 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 86,5 Atome Ca'' enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	38,5	34,5	60°	296,0	299,0
19 ,5	119,0	117,0	80	390,5	395,5
40	207,0	207,0	100	489,0	498,5

Nach diesem Versuche zeigte der Apparat wieder einen Rifs im Cylinder. Der bisherige Cylinder wurde darauf durch einen neuen ersetzt, welcher aus ganz anderem Glase angefertigt war, einem grünen Glase nämlich, welches Hr. Geißler mir besonders empfahl, weil es weniger rissig ist und auch leicht mit andern Gläsern sich verschmelzen läßt. Dieser Apparat wurde darauf wieder mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht.

Bei 11° C. enthielt der Apparat bis zu den Theilstrichen 75,75 (a) und 73,0 (b) an Quecksilber 166,9360 Grm.

Bei 100°, 1 C. stand das Quecksilber bei den Theilstrichen 212,25 (a) und 224,25 (b). Aus diesen Beobachtun-

gen berechnet sich die wirkliche Ausdehnung des Glases für 1°C. zu 0,00002788.

Dadurch daſs der Cylinder einen andern Ausdehnungscoefficienten hat, als die beiden Capillarröhren, sind die unmittelbaren Beobachtungen allerdings mit einem kleinen Fehler behaftet, doch wird dieser durch Einführung des mittleren Ausdehnungscoefficienten wieder compensirt. Sofern nämlich der Apparat die wirkliche Ausdehnung des Quecksilbers richtig berechnen läſt, gilt dieſs natürlich auch von allen andern Flüssigkeiten.

Mit dieſem Apparate wurden folgende Beobachtungen gemacht.

5. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3760 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 111,6 Atome CaCl enthielt.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
$19^{\circ},5\text{ C.}$	138,75	108,5	80°	406,5	408,0
40	228,0	207,5	100	500,0	513,5
60	316,0	306,0			

Nach dieſem Versuche zeigte der Apparat wieder einen Riſs im obern Theile des Cylinders, wo nämlich die in den untern Theil des Cylinders hinunter reichende Capillarröhre mittelst eines Wulstes eingeschmolzen war, ohne Zweifel wohl nur die Folge einer mangelhaften Abkühlung. Es wurde daher aus demselben grünen Glase ein neuer Cylinder angefertigt und an der Stelle, wo die betreffende Capillarröhre eingeschmolzen war, sehr sorgfältig gekühlt. Dieser Apparat wurde darauf wieder mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht.

Bei 11°C. enthielt der Apparat bis zu den Theilstrichen 190,75 (*a*) und 184,5 (*b*) an Quecksilber 168,9267 Grm. Bei $99^{\circ},6\text{ C.}$ stand das Quecksilber bei den Theilstrichen 333,0 (*a*) und 331,0 (*b*). Aus diesen Beobachtungen berechnet sich der Ausdehnungscoefficient des Glases für 1°C. zu 0,00002772.

Mit dieſem Apparate wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Lösungen von Chlorcadmium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,5000 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 78,2 Atome Cd Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	109,25	61,75	40°	292,25	266,0
19,5	190,0	150,0	60	408,5	397,0

Hierauf wurde von der Salzlösung soviel entfernt, daß auch die Volumina bei den höhern Temperaturen konnten beobachtet werden. Da dies bei den folgenden Salzlösungen noch öfter nöthig war, so ist, um Wiederholungen zu vermeiden, dies durch einen horizontalen Strich angedeutet.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
60° C.	199,0	191,0	99°,9	465,0	497,0
80	329,5	335,0			

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,4040 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 60,7 Atome Cd Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	113,75	83,5	40°	289,5	271,0
19,5	190,0	162,5	60	405,0	396,0
40°	98,0	93,0	100	490,0	506,5
80	347,0	350,0			

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2690 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 38,4 Atome Cd Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	118,5	110,0	40°	271,5	267,25
19,5	180,5	173,5			
19,5	24,0	10,0	80	353,0	348,0
60	223,5	215,0	99,9	497,0	501,0

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1402 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 19,2 Atome Cd Cl enthielt.

Temp.	a	b
0° C.	48,0	58,5
19, 5	90,0	100,5
40	166,5	176,75

Temp.	a	b
60	268,25	278,0
80	395,0	402,0

19°,5 C.	43,5	44,0	99,9	485,0	500,0
----------	------	------	------	-------	-------

5. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,7266 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 124,8 Atome Cd Cl enthielt.

Temp.	a	b
0 C.	55,5	59,0
19°,5	147,0	150,0

Temp.	a	b
40°	259,0	264,0

Temp.	a	b
40°	105,0	93,0
60 C.	226,25	218,0

Temp.	a	b
80°	362,0	354,25
100,3	505,0	508,5

Lösungen von Chlorzink.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1275 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 23,7 Atome Zn Cl enthielt.

Temp.	a	b
0° C.	20,0	48,0
19, 5	89,0	114,25

Temp.	a	b
40°	191,25	212,0
60	317,0	330,25

40	73,0	90,0
80	342,0	344,75

100,2	504,0	504,0
-------	-------	-------

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2466 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 51,2 Atome Zn Cl enthielt.

Temp.	a	b
0° C.	46,25	63,25
19, 5	143,0	155,25

Temp.	a	b
40°	263,5	269,25
60	399,0	396,25

40	59,25	87,25
80	343,0	348,5

99,9	505,5	500,0
------	-------	-------

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3869 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 88,2 Atome Zn Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	38,0	33,0	40°	268,5	259,25
19 ,5	144,75	137,25	60	401,5	391,0
40	85,0	84,25	100	510,0	508,25
80	359,5	352,5			

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,5551 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 142,8 Atome Zn Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	39,5	33,5	40°	273,25	267,5
19 ,5	149,5	142,5	60	403,25	398,0
40	103,5	87,5	100	508,0	504,0
80	368,0	354,25			

Lösungen von Chlormagnesium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1195 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 33,4 Atome Mg Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	112,5	100,0	60°	283,0	282,0
19 ,5	151,0	140,5	80	370,5	377,0
40	209,5	203,5	100	476,0	480,0

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,0658 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 17,4 Atome Mg Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	96,75	84,0	60°	266,0	261,25
19 ,5	126,5	115,0	80	366,0	366,5
40	186,0	177,0	99,9	485,0	485,0

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1702 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 49,8 Atome Mg Cl enthielt.

Temp.	a	b
0° C.	145,0	127,5
19 ,5	188,0	172,0
40	246,0	234,0

Temp.	a	b
60°	315,0	306,0
80	394,75	390,0
99,8	480,0	488,0

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2366 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 73,8 Atome Mg Cl enthält.

Temp.	a	b
0° C.	116,25	103,0
19 ,5	162,0	150,5
40	219,0	210,0

Temp.	a	b
60°	282,0	276,0
80	352,0	350,25
99,8	425,0	434,0

5. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3016 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 99,2 Atome Mg Cl enthält.

Temp.	a	b
0° C.	123,0	132,0
19,5	170,75	180,75
40	226,75	237,5

Temp.	a	b
60°	286,0	298,0
80	351,25	362,25
99,9	420,0	431,0

Lösungen von Bromkalium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2476 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 34,8 Atome KBr enthält.

Temp.	a	b
0° C.	35,0	21,25
19 ,5	105,0	79,75
40	187,25	165,0

Temp.	a	b
60°	281,5	263,0
80	388,0	376,0
100	503,0	506,5

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1359 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 17,7 Atome KBr enthält.

Temp.	a	b
0° C.	45,0	48,75
19 ,5	93,0	97,25
40	169,0	173,5

Temp.	a	b
60°	264,0	268,75
80°	377,0	382,0
99,9	505,0	515,0

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3407 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 51,0 Atome KBr enthält.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
19°,5 C.	107,25	97,0	80°	394,0	391,0
40	194,0	186,0	99,9	504,0	513,0
60	289,25	282,0			

Lösungen von Bromnatrium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3885 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 60,5 Atome Na Br enthielt.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	52,25	55,0	40°	248,0	250,0
19,5	145,0	147,5			
19,5	64,0	69,0	80	388,0	389,0
60	273,25	277,0	99,8	506,0	509,0

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2826 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 41,4 Atome Na Br enthielt.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	73,0	68,0	19°,5	156,0	151,0
19,5	59,0	72,0	80	376,0	384,0
40	156,0	168,0	99,9	500,0	507,0
60	261,0	271,0			

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1450 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 19,8 Atome Na Br enthielt.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	101,0	94,0	19°,5 C.	161,25	153,0
19,5	71,5	85,5	80	372,0	382,0
40	154,75	168,75	100	505,0	515,0
60	255,0	267,25			

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,5096 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 85,5 Atome Na Br enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19°,5 C.	64,0	63,5	80°	391,5	390,5
40	170,75	169,75	100,2	509,0	510,5
60	278,5	278,0			

Lösungen von Bromlithium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2719 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 53,8 Atome Li Br enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	122,25	124,5	60°	318,0	320,5
19 ,5	174,5	176,5	80	407,0	407,5
40	241,0	243,75	100,1	505,0	506,5

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,1252 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 22,6 Atome Li Br enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	86,75	96,0	60	271,75	278,0
19 ,5	124,0	131,5	80	374,0	379,0
40	188,0	195,0	100,2	496,0	496,0

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,3872 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 82,7 Atome Li Br enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	129,0	142,0	60	335,0	343,0
19 ,5	189,5	201,25	80	417,5	422,5
40	260,0	269,5	100	505,0	509,5

4. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,5478 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 129,5 Atome Li Br enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	104,5	108,5	60°	320,0	323,5
19 ,5	172,5	176,0	80	397,5	400,75
40	246,0	249,5	99,9	477,0	482,0

Lösungen von Brombaryum.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,6639 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 64,8 Atome BaBr enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	61,0	64,0	19°,5 C.	150,5	153,5
19,5	75,0	91,5	80	382,0	395,5
40	174,0	189,25	100	498,0	502,0
60	275,0	289,5			

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,4710 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 43,2 Atome BaBr enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	10,0	18,0	60°	282,25	286,5
19,5	90,0	96,25	80	391,0	394,5
40	182,0	189,0	99,9	508,5	510,0

3. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,2490 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 21,5 Atome BaBr enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	29,0	35,0	60°	263,0	268,0
19,5	86,5	93,0	80	375,0	379,0
40	167,0	173,0	99,6	500,0	503,0

Lösungen von Bromstrontium.

1. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,6028 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 68,6 Atome SrBr enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	24,0	23,0	60°	300,0	297,5
19,5	109,0	107,0	80	402,5	398,0
40	203,0	201,0	99,8	506,0	508,5

2. Eine Lösung, welche das spec. Gew. 1,4273 zeigte, also neben 100 Gewichtstheilen Wasser 45,8 Atome SrBr enthält.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	19,25	43,5	60°	285,5	300,0
19 ,5	97,0	118,5	80	394,0	401,0
40	188,0	206,0	99,8	509,0	511,0

Nach diesem Versuche zeigte eine der beiden Capillarröhren einen kleinen Rifs und zwar an einer der Stellen, wo eine Zahl mit dem Demant eingeschrieben war. Schon im Laufe des folgenden Versuchs brach diese Röhre an jener Stelle entzwei. Dieser Umstand sowohl, als auch der andere, dafs die Eisvorräthe so ziemlich verbraucht waren, bestimmten mich, die Fortsetzung dieser Untersuchung einstweilen wieder bis auf Weiteres zu verschieben.

Die nächstfolgende Tabelle enthält die Volumina der Salzlösungen, wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist hierbei auch wieder wie früher das Volum bei 19°,5 C. als Einheit angenommen. In dieser Tabelle ist den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Salzatome*, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.

	Sr Cl			
	16,0	32,6	50,0	65,2
0° C.	0,99549	0,99377	0,99284	.
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00733	1,00807	1,00850	1,00875
60	1,01655	1,01728	1,01767	1,01798
80	1,02759	1,02773	1,02774	1,02790
100	1,04032	1,03943	1,03873	1,03850

	Ca Cl				
	20,2	41,2	65,0	86,5	111,6
0° C.	0,99541	0,99375	0,99260	0,99179	
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00718	1,00791	1,00839	1,00894	1,00949
60	1,01615	1,01672	1,01728	1,01801	1,01887
80	1,02682	1,02670	1,02691	1,02755	1,02853
100	1,03911	1,03772	1,03710	1,03758	1,03850

Cd Cl

	19,2	38,4	60,7	78,2	124,8
0° C.	0,99545	0,99353	0,99213	0,99150	0,99080
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00785	1,00930	1,01037	1,01083	1,01128
60	1,01809	1,02053	1,02225	1,02302	1,02369
80	1,03062	1,03368	1,03582	1,03678	1,03736
100	1,04524	1,04853	1,05074	1,05166	1,05199

Zn Cl

	23,7	51,2	88,2	142,8
0° C.	0,99300	0,99048	0,98943	0,98906
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,01012	1,01173	1,01224	1,01237
60	1,02234	1,02478	1,02537	1,02528
80	1,03658	1,03931	1,03962	1,03912
100	1,05255	1,05519	1,05495	1,05362

Mg Cl

	17,4	33,4	49,8	73,8	99,2
0° C.	0,99658	0,99572	0,99533	0,99505	0,99490
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00634	1,00631	1,00622	1,00608	1,00590
60	1,01468	1,01406	1,01343	1,01273	1,01212
80	1,02497	1,02323	1,02171	1,02011	1,01880
100	1,03689	1,03369	1,03096	1,02811	1,02590

K Br

	17,7	34,8	51,0
0° C.	0,99487	0,99327	
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00784	1,00854	1,00895
60	1,01746	1,01825	1,01860
80	1,02881	1,02924	1,02933
100	1,04185	1,04142	1,04094

Na Br

	19,8	41,4	60,5	85,5
0° C.	0,99380	0,99159	0,99067	
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00852	1,00980	1,01032	1,01076
60	1,01858	1,02032	1,02108	1,02164
80	1,03021	1,03178	1,03249	1,03298
100	1,04347	1,04421	1,04453	1,04477

Li Br

	22,6	53,8	82,7	129,5
0° C.	0,99599	0,99453	0,99380	0,99304
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00663	1,00689	1,00713	1,00753
60	1,01512	1,01473	1,01471	1,01509
80	1,02534	1,02362	1,02293	1,02297
100	1,03717	1,03345	1,03173	1,03116

Ba Br

	21,5	43,2	64,8
0° C.	0,99395	0,99190	0,99097
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00823	1,00938	1,00997
60	1,01790	1,01938	1,02014
80	1,02910	1,03027	1,03086
100	1,04178	1,04201	1,04209

Sr Br

	45,8	68,6
0° C.	0,99217	0,99141
19 ,5	1,00000	1,00000
40	1,00909	1,00952
60	1,01878	1,01930
80	1,02935	1,02953
100	1,04076	1,04034

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Salzlösungen zeigen, wenn neben je 100 Gewichts-

theilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene, um eine constante Gröfse wachsende Anzahl von Salzatomen in ihnen enthalten ist. Bei den weniger löslichen Salzatomen ist diese constante Gröfse 10, bei den löslichen dagegen 20, wodurch eigentlich der Uebersichtlichkeit wenig geschadet wird und die Tabellen nicht gar zu viel Raum erfordern. Auch sind der Vollständigkeit wegen die früher gewonnenen Resultate hier wiedergegeben. Die zwischenliegenden kleingedruckten Zahlen sind die Differenzen und sind dieselben in den Fällen, wo bei zunehmender Concentration das Volumen abnimmt, unterstrichen.

Li Cl

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99677	<u>68</u>	0,99609	<u>22</u>	0,99587				
	323		391		413				
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	612		592		574		570		574
40	1,00612	<u>20</u>	1,00592	<u>18</u>	1,00574	<u>4</u>	1,00570	<u>4</u>	1,00574
	817		735		676		644		630
60	1,01429	<u>102</u>	1,01327	<u>77</u>	1,01250	<u>36</u>	1,01214	<u>10</u>	1,01204
	1007		879		784		726		690
80	1,02436	<u>230</u>	1,02206	<u>172</u>	1,02034	<u>94</u>	1,01940	<u>46</u>	1,01894
	1194		1014		906		832		776
100	1,03630	<u>410</u>	1,03220	<u>280</u>	1,02940	<u>168</u>	1,02772	<u>102</u>	1,02670

Na Cl

	10		20		30		40		50
0° C.	0,99597	<u>161</u>	0,99436						
	403		564						
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		
	730		806		857		895		
40	1,00730	<u>76</u>	1,00806	<u>51</u>	1,00857	<u>38</u>	1,00895		
	943		968		979		985		
60	1,01673	<u>101</u>	1,01774	<u>62</u>	1,01836	<u>44</u>	1,01880		
	1153		1134		1120		1103		
80	1,02826	<u>82</u>	1,02908	<u>48</u>	1,02956	<u>27</u>	1,02983		
	1361		1305		1261		1230		
100	1,04187	<u>26</u>	1,04213	<u>4</u>	1,04217	<u>4</u>	1,04213		

K Cl

	10		20		30		40
0° C.							
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	700		753		785		807
40	1,00700	55	1,00755	30	1,00785	22	1,00807
	926		927		928		920
60	1,01626	56	1,01682	31	1,01713	14	1,01727
	1141		1108		1081		1055
80	1,02767	23	1,02790	4	1,02794	12	1,02782
	1367		1293		1223		1172
100	1,04131	51	1,04083	66	1,04017	63	1,03954

Mg Cl

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99640	88	0,99552	34	0,99518	17	0,99501	12	0,99489
	360		448		482		499		511
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	634		628		616		604		589
40	1,00634	6	1,00628	12	1,00616	12	1,00604	15	1,00589
	823		753		695		653		621
60	1,01457	76	1,01381	70	1,01311	54	1,01257	47	1,01210
	1011		876		786		719		666
80	1,02468	211	1,02257	160	1,02097	121	1,01976	100	1,01876
	1166		994		867		774		709
100	1,03634	383	1,03251	287	1,02964	214	1,02750	165	1,02585

Zn Cl

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99352	227	0,99125	115	0,99010	54	0,98956	28	0,98928
	618		875		990		1044		1072
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	963		1126		1198		1220		1230
40	1,00965	161	1,01126	72	1,01198	22	1,01220	10	1,01230
	1195		1282		1312		1315		1308
60	1,02160	248	1,02408	102	1,02510	25	1,02535	3	1,02538
	1400		1458		1440		1427		1420
80	1,03560	306	1,03866	84	1,03950	12	1,03962	4	1,03958
	1560		1610		1580		1548		1514
100	1,05120	356	1,05476	54	1,05530	20	1,05510	38	1,05472

Cd Cl

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99537	197	0,99340	124	0,99216	70	0,99146	38	0,99108
	463		660		784		854		892
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	791		940		1034		1087		1111
40	1,00791	149	1,00940	94	1,01034	53	1,01087	24	1,01111
	1029		1128		1186		1221		1239
60	1,01820	248	1,02068	152	1,02220	88	1,02308	42	1,02350
	1254		1320		1358		1376		1378
80	1,03074	314	1,03388	190	1,03578	106	1,03684	44	1,03728
	1464		1485		1491		1488		1474
100	1,04538	335	1,04873	196	1,05069	103	1,05172	30	1,05202

Ca Cl

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99543	160	0,99383	102	0,99281	81	0,99200		
	457		617		719		800		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	717		787		831		876		923
40	1,00717	70	1,00787	44	1,00831	45	1,00876	47	1,00923
	897		883		885		902		923
60	1,01614	56	1,01670	46	1,01716	62	1,01778	68	1,01846
	1068		1001		968		950		965
80	1,02682	11	1,02671	13	1,02684	44	1,02728	83	1,02811
	1231		1105		1030		1004		1007
100	1,03913	137	1,03776	62	1,03714	18	1,03732	56	1,03818

Sr Cl

	10		20		30		40		60
0° C.	0,99643	142	0,99501	102	0,99399	72	0,99327		
	357		499		601		673		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	696		754		797		828		867
40	1,00696	58	1,00754	43	1,00797	31	1,00828		1,00867
	922		922		922		918		921
60	1,01618	58	1,01676	43	1,01719	27	1,01746		1,01788
	1131		1087		1053		1027		994
80	1,02749	14	1,02763	9	1,02772	1	1,02773		1,02782
	1321		1246		1185		1135		1070
100	1,04070	61	1,04009	52	1,03957	49	1,03908		1,03852

Ba Cl

	10		20		30
0° C	0,99619	154	0,99465		
	381		533		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	706		777		831
40	1,00706	71	1,00777	54	1,00831
	933		933		941
60	1,01639	71	1,01710	62	1,01772
	1133		1101		1070
80	1,02772	39	1,02811	31	1,02842
	1330		1266		1211
100	1,04102	25	1,04077	24	1,04053

Li Br

	20		40		60		80		100
0° C	0,99620	116	0,99504	70	0,99434	49	0,99385	38	0,99347
	380		496		566		615		653
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	659		682		694		710		727
40	1,00659	23	1,00682	12	1,00694	16	1,00710	17	1,00727
	856		804		777		760		748
60	1,01515	29	1,01486	15	1,01471	1	1,01470	5	1,01475
	1039		936		869		827		809
80	1,02554	132	1,02422	82	1,02340	43	1,02297	13	1,02284
	1205		1066		954		884		852
100	1,03759	271	1,03488	194	1,03294	113	1,03181	45	1,03136

Na Br

	20		40		60		80
0° C	0,99377	208	0,99169	101	0,99068		
	623		831		932		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	833		975		1030		1066
40	1,00853	122	1,00975	55	1,01030	36	1,01066
	1007		1049		1076		1088
60	1,01860	164	1,02024	82	1,02106	48	1,02154
	1162		1147		1142		1136
80	1,03022	149	1,03171	77	1,03248	42	1,03290
	1326		1247		1204		1182
100	1,04348	70	1,04418	34	1,04452	20	1,04472

K Br

	10		20		30		40		50
0° C.	0,99596	134	0,99462	97	0,99365				
	404		538		635				
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	730		796		839		869		893
40	1,00730	66	1,00796	43	1,00839	30	1,00869	24	1,00893
	953		964		970		971		965
60	1,01683	77	1,01760	49	1,01809	31	1,01840	18	1,01858
	1151		1130		1107		1089		1075
80	1,02834	56	1,02890	26	1,02916	13	1,02929	4	1,02933
	1347		1292		1246		1193		1163
100	1,04181	1	1,04182	20	1,04162	40	1,04122	26	1,04096

Ba Br

	10		20		30		40		60
0° C.	0,99595	178	0,99417	116	0,99301	87	0,99214		0,99109
	405		583		699		786		891
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	733		813		875		924		988
40	1,00733	80	1,00813	62	1,00875	49	1,00921		1,00988
	949		965		980		995		1014
60	1,01682	96	1,01778	77	1,01855	64	1,01919		1,02002
	1139		1122		1108		1094		1076
80	1,02821	79	1,02900	63	1,02963	50	1,03013		1,03078
	1344		1277		1225		1184		1130
100	1,04165	12	1,04177	11	1,04188	9	1,04197		1,04208

Die Schlussfolgerungen, wohin die vorstehenden Tabellen führen, sind bereits früher (a. a. O.) angegeben worden und mag daher hier, um Wiederholungen zu vermeiden, auf jene verwiesen werden. Nur einer von den damals hervorgehobenen Punkten wird durch die neueren Beobachtungen etwas modificirt, nämlich das Verhältniß der Distanz gleichen Volums zu der Concentration der Salzlösungen. Dafs diese nicht in allen Fällen mit der zunehmenden Concentration abnimmt, geht aus mehreren der neueren Beobachtungen ganz deutlich hervor. Bei den Lösungen von CaCl z. B. nimmt sie, wie man aus den Differenzen leicht ersehen wird, zu mit zunehmender Concentration. Dasselbe findet man auch bei den Lösungen des mit CaCl homologen Ato-

mes LiCl. Es tritt hier nur weniger deutlich hervor, weil hier überhaupt bei gleicher Atommenge die Distanz kleiner ist. Bei den beiden anderen homologen Seitenatomen BaCl und KCl nimmt dagegen die Distanz gleichen Volums mit zunehmender Concentration ab, ist aber auch hier wieder dem Vorangehenden entsprechend, bei gleicher Atommenge bei KCl kleiner als bei BaCl. In Folge dessen ist, wenn man die Seitenglieder der beiden Triaden miteinander vergleicht, also LiCl mit KCl einerseits und CaCl mit BaCl andererseits, für niedere Concentrationsgrade die Distanz am kleinsten bei dem leichtesten Gliede, für höhere dagegen bei dem schwersten Gliede. Der Uebergang vom einen zum anderen Verhalten liegt für CaCl und BaCl den vorliegenden Zahlen zufolge bei einem Concentrationsgrade von wahrscheinlich weniger als 100 Atomen, für LiCl und KCl dagegen kann er erst bei einem Concentrationsgrade von weit mehr als 100 Atomen liegen. Gerade wie LiCl und KCl verhalten sich auch zu einander die Seitenglieder der Mitteltriade MgCl und CdCl, denn bei MgCl ist die Distanz Null bei allen bisher bekannten Concentrationsgraden, bei 19°,5 C. berühren sich die Curven der verschiedenen Concentrationsgrade blofs wie auch die von LiCl, so lange sie den Concentrationsgrad 80 noch nicht überschritten haben, und bei CdCl ist die Distanz bei allen bisher bekannten Concentrationsgraden gröfser als bei KCl. In gleicher Weise, wie die Chlortüre, verhalten sich auch die Bromüre, mit dem Unterschiede nur, dafs die Distanz bei einem Bromür in allen bisher bekannten Fällen immer gröfser ist, als bei dem entsprechenden Chlortüre.

Aus den Werthen der vorstehenden Tabellen berechnen sich die Volumina, welche die Salzlösungen bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder dieser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als 100 angenommen wird, wie folgt:*

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li Cl	Na Cl	K Cl
0° C.	105,57		
19 ,5	105,80 —	105,90	109,10
40	105,79	106,16	109,29
60	105,64	106,22 —	109,29 —
80	105,38	106,14	109,18
100	105,05	105,97	108,96
	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl
0° C.	102,89	103,27	104,47
19 ,5	103,16	103,92	104,92
40	103,18 —	104,39	105,19
60	103,04	104,72	105,36
80	102,80	104,97	105,45
100	102,45	105,15	105,49
	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl
0° C.	103,38	103,51	
19 ,5	103,80	103,98	104,78
40	103,95 —	104,17	105,01
60	103,91	104,17 —	105,03 —
80	103,75	104,03	104,90
100	103,48	103,79	104,68

Die Größe, um welche das Volum einer constanten Wassermenge durch den Eintritt einer constanten Menge von Salzatomen vermehrt wird, ist also, der vorstehenden Tabelle zufolge, bei den verschiedenen Temperaturen sehr verschieden. Bei steigender Temperatur nimmt sie zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab. Die Lage dieses Maximums ¹⁾ ist bei den vorstehenden Salzatomen sehr regelmäßig. Bei dem leichtesten Seitengliede der drei Triaden liegt es bei der niedrigeren, bei dem schwersten Seitengliede bei der höhern Temperatur, also bei Li Cl niedriger als bei K Cl, bei Mg Cl niedriger als bei Cd Cl, bei Ca Cl niedriger als bei Ba Cl. Bei dem Mittelgliede Sr Cl liegt es zwischen denen der zugehörigen Seitenglieder, bei dem

1) Um die Lage dieses Maximums deutlicher hervortreten zu lassen, ist sie durch einen horizontalen Strich bezeichnet.

Mittelglieder Na Cl dagegen hat es diese Gränzen schon überschritten und ist dieß nicht der erste Fall, wo bei der Triade Na die Modification der mittleren Eigenschaft größer ist, als bei der ihr conjugirten Triade Sr (Bd. 101, S. 138). Vergleicht man ferner die homologen Seitenglieder miteinander, so wird man auch hier wieder zwischen dem relativen Gewichte der Atome und der Lage dieses Maximums die vorerwähnte Regelmäßigkeit finden, denn bei Li Cl liegt das Maximum wieder niedriger als bei Ca Cl, bei K Cl niedriger als bei Ba Cl, und eine Ausnahme bilden nur die beiden mittleren Seitenglieder Na Cl und Sr Cl in Folge der vorerwähnten so verschiedenen Modification der mittleren Eigenschaft.

Ob dieses Maximum des Volums bei verschiedenen Concentrationsgraden dieselbe Lage hat, ist eine Frage, welche hier wohl zunächst zu erörtern ist. Es folgt daher hier noch eine Zusammenstellung der Volumina einiger anderer Concentrationsgrade.

20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl
0° C.	102,06	102,12	102,64
19 ,5	102,38	102,48	103,04
40	102,49 —	102,62	103,21
60	102,46	102,62 —	103,22 —
80	102,34	102,52	103,13
100	102,15	102,34	102,97

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl
0° C.	104,11	105,03	106,23
19 ,5	104,42	105,80	106,78
40	104,44 —	106,34	107,13
60	104,26	106,71	107,34
80	103,95	106,98	107,47
100	103,52	107,15	107,52

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl
0° C.	106,74	108,81	109,94
19 ,5	107,10	109,74	110,64
40	107,10	110,38	111,10
60	106,87	110,80	111,39
80	106,45	111,05	111,56
100	105,88	111,19	111,62

80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl
0° C.	109,69	112,74	113,85
19 ,5	110,08	113,76	114,66
40	110,07	114,45	115,20
60	109,78	114,88	115,54
80	109,28	115,13	115,73
100	108,60	115,24	115,78

100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl
0° C.	112,77	116,79	117,95
19 ,5	113,18	117,88	118,84
40	113,15	118,60	119,43
60	112,82	119,05	119,80
80	112,25	119,30	120,00
100	111,48	119,38	120,04

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li Br	Na Br	K Br
0° C.	108,09	107,36	110,88
19 ,5	108,42	108,00	111,42
40	108,49	108,34	111,67
60	108,38	108,45	111,72
80	108,17	108,41	111,63
100	107,86	108,25 ¹⁾	111,43

- 1) Hier tritt das Mittelglied bei steigender Temperatur und constanter Concentration zwischen seine Seitenglieder. Dasselbe wurde auch früher beobachtet bei constanter Temperatur und steigender Concentration.

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li Br	Na Br	K Br
0° C.	110,89	110,10	
19 ,5	111,28	110,86	115,40
40	111,36 —	111,26	115,69
60	111,23	111,40 —	115,75 —
80	110,95	111,34	115,63
100	110,57	111,14	115,37

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li Br	Na Br	K Br
0° C.	116,55	115,82	
19 ,5	117,04	116,74	
40	117,14 —	117,23	
60	116,97	117,40 —	
80	116,60	117,34	
100	116,08	117,08	

80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li Br	Na Br	K Br
0° C.	122,23		
19 ,5	122,80	122,80	
40	122,92 —	123,35	
60	122,72	123,55 —	
80	122,29	123,48	
100	121,66	123,18	

Den vorstehenden Zahlen zufolge scheint allerdings (Mg Cl) das Maximum des Volums seine Lage durch Aenderung der Concentration etwas zu ändern, doch sind bedeutende Aenderungen der Concentration erforderlich, ehe dies hinreichend deutlich wird.

Die für die Bromüre angeführten Zahlen zeigen ferner, daß auch hier hinsichtlich der Lage des größten Volums dieselbe Regelmäßigkeit herrscht, wie sie bei den entsprechenden Chlorüren beobachtet wurde. Bei dem leichtesten Seitengliede Li Br liegt z. B. auch wieder das Maximum des Volums bei der niedrigeren, bei dem schwersten Seiten-

gliede KBr dagegen bei der höheren Temperatur. Der Unterschied der beiden Temperaturen ist hier geringer als bei den Chlorüren. Dasselbe beobachtet man auch wieder bei den homologen Atomen KBr und BaBr, denn während das größte Volum bei BaCl doch noch um etwa 10^0 höher lag als bei KCl, ist dagegen bei KBr und BaBr kein Unterschied wahrzunehmen, wie dieß aus den nachfolgenden Zahlen zu ersehen ist.

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Ba Br
0° C.	107,21
19 ,5	107,80
40	108,08
60	108,14 —
80	108,05
100	107,84

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich nun die Modification des mittleren Volums ($\frac{h-m}{h}$) für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Na Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
19°,5 C.	= + 0,0144	16
40	0,0128	12
60	0,0116	10
80	0,0106	9
100	0,0097	

Wenn $h = \left(\frac{\text{Mg} + \text{Cd}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Zn Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= + 0,0040	28
19 ,5	0,0012	32
40	— 0,0020	30
60	0,0050	31
80	0,0081	32
100	0,0113	

Wenn $h = \left(\frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Sr Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
19°,5 C.	= + 0,0030	0
40	0,0030	1
60	0,0029	1
80	0,0028	0
100	0,0028	

20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst

Wenn $h = \left(\frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Sr Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= + 0,0022	0
19,5	0,0022	0
40	0,0022	1
60	0,0021	0
80	0,0021	0
100	0,0021	

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Na Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
19°,5 C.	= + 0,0182 ¹⁾	19
40	0,0163	15
60	0,0148	13
80	0,0135	12
100	0,0123	

Wenn $h = \left(\frac{\text{Mg} + \text{Cd}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Zn Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= + 0,0013	32
19,5	- 0,0019	33
40	0,0052	34
60	0,0086	34
80	0,0120	34
100	0,0154	

1) Die Werthe für $m = \text{Na Cl}$ sind der frühern Abhandlung entlehnt.

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Mg + Cd}{2}\right) Cl$ und $m = Zn Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= - 0,0043	37
19,5	0,0080	37
40	0,0117	36
60	0,0153	35
80	0,0188	36
100	0,0224	

80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Mg + Cd}{2}\right) Cl$ und $m = Zn Cl$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= - 0,0087	37
19,5	0,0124	37
40	0,0161	36
60	0,0197	36
80	0,0233	39
100	0,0272	

100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{Mg + Cd}{2}\right) Cl$ und $m = Zn Cl$, so ist $\frac{h-m}{2}$ bei

		Diff.
0° C.	= - 0,0124	37
19,5	0,0161	38
40	0,0199	37
60	0,0236	37
80	0,0273	40
100	0,0313	

Die Modification des mittleren Volums vermindert sich also bei allen drei Triaden, wenn die Temperatur gesteigert wird. Die Abnahme der Modification ist nur gering bei der schwersten Triade CaSrBa, bedeutender schon bei der leichtesten Triade LiNaK, am bedeutendsten bei der Mitteltriade MgZnCd.

Vergleicht man nun ferner miteinander die homologen Glieder der drei Triaden, so berechnet sich die Modifica-

tion des mittlern Volumes ($\frac{h-m}{h}$) für die verschiedenen Temperaturen, wie folgt:

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Mg Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= + 0,0152	5
19,5	0,0157	4
40	0,0161	5
60	0,0166	3
80	0,0169	5
100	0,0174	

Wenn $h = \left(\frac{\text{Na} + \text{Sr}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Zn Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
19°,5 C.	= + 0,0097	23
40	0,0074	29
60	0,0045	34
80	0,0011	37
100	- 0,0026	

Wenn $h = \left(\frac{\text{K} + \text{Ba}}{2}\right) \text{Cl}$ und $m = \text{Cd Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
19°,5 C.	= + 0,0189	6
40	0,0183	15
60	0,0168	19
80	0,0149	24
100	0,0125	

Auch unter diesen drei Triaden sind wieder zwei, bei welchen die Modification des mittleren Volumes sich vermindert, wenn die Temperatur gesteigert wird. Nur eine Triade bildet eine Ausnahme von dieser Regel und zwar nicht blofs bei dem vorstehenden, sondern auch bei allen andern bekannten Concentrationsgraden, wie diefs aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist.

60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst ¹⁾.

Wenn $h = \left(\frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2}\right) \text{ Cl}$ und $m = \text{Mg Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= + 0,0278	8
19,5	0,0286	9
40	0,0295	7
60	0,0302	8
80	0,0310	9
100	0,0319	

100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2}\right) \text{ Cl}$ und $m = \text{Mg Cl}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
19,5 C.	= + 0,0408	16
40	0,0424	14
60	0,0438	14
80	0,0452	17
100	0,0469	

Die bisher untersuchten Bromüre verhalten sich auch wieder ganz regelmässig, sofern auch hier wieder die Modification des mittlern Volums sich vermindert, wenn die Temperatur gesteigert wird, wie dies aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist.

- 1) Es mögen hier noch die Werthe angeführt werden, welche bei den folgenden Rechnungen zu Grunde gelegt und weiter oben nicht angeführt wurden.

	60 Atome		100 Atome	
	Li Cl	Ca Cl	Li Cl	Ca Cl
0° C.	111,74	107,84		
19,5	112,04	108,46	120,52	115,48
40	112,00	108,70	120,47	115,84
60	111,73	108,66	120,13	115,84
80	111,29	108,42	119,55	115,58
100	110,74	108,00	118,81	115,11

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{Br}$ und $m = \text{Na Br}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
0° C.	= + 0,0194	19
19,5	0,0175	17
40	0,0158	13
60	0,0145	9
80	0,0136	9
100	0,0127	

40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

Wenn $h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{Br}$ und $m = \text{Na Br}$, so ist $\frac{h-m}{h}$ bei

		Diff.
19,5 C.	= + 0,0219	19
40	0,0200	16
60	0,0184	12
80	0,0172	10
100	0,0162	

Es wäre nun noch zu untersuchen, ob und in wie weit die räumlichen Verhältnisse der Salzlösungen, wie sie früher (Bd. 104, S. 133) für die Temperatur 19°5 C. geschildert wurden, bei wachsenden Temperaturen wesentliche Aenderungen erleiden. Von diesem Gesichtspunkte aus werden daher im Folgenden die hauptsächlichsten Resultate der erwähnten Abhandlung ganz in Kürze behandelt.

Dafs zunächst die so regelmässige Aufeinanderfolge der Curven des spec. Gewichts schon bei einer Temperaturerhöhung von höchstens 80° gestört werden sollte, ist bei dem so bedeutenden Abstände der Curven vergleichbarer Glieder, also Glieder ein und derselben oder homologer Glieder conjugirter Triaden und bei den so geringen Schwankungen des relativen Volums gar nicht anzunehmen. Es wird daher wohl genügen, wenn hier von den vergleichbaren Curven nur die beiden am meisten sich nähernden NaBr und KBr betrachtet werden. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 40 Atome NaBr enthält, hat, den früher angeführten Beobachtungen zufolge, bei 19°5 C.

das spec. Gewicht 1,273 und eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 40 Atome KBr enthält, hat bei derselben Temperatur das spec. Gew. 1,280. Beide Lösungen haben, wie weiter oben gezeigt wurde, ihr Maximum des Volums bei 60° C. Bei dieser Temperatur berechnet sich für die Lösung von KBr das spec. Gew. 1,276. Wie bei 19°5 C. so hat also auch bei jeder anderen dem Intervall 0 bis 100° angehörigen Temperatur die Lösung von KBr das höhere, die von NaBr das niedrigere spec. Gewicht.

Auch die so regelmäßige Aufeinanderfolge der Volumscurven wird, wie die vorliegenden Zahlen ausweisen, bei höheren Temperaturen nicht nur nicht gestört, sondern es werden sogar die Concentrationsgrade, bei welchen die Mittelglieder zwischen ihre Seitenglieder treten, bei höheren Temperaturen geringer, wie man dies ganz deutlich bei den beiden Mittelgliedern ZnCl und NaBr beobachten kann.

Die Curve des Mittelgliedes NaBr z. B. welche, wie früher angeführt, bei der Temperatur 19°5 C. zwischen die seiner Seitenglieder LiBr und KBr erst bei dem Concentrationsgrade 80 tritt, liegt bei einer Temperatur von 60° C. schon bei dem Concentrationsgrade 30 zwischen denen der Seitenglieder u. s. w. Die Curve des Mittelgliedes ZnCl, welche bei der Temperatur 19°5 C. zwischen die seiner beiden Seitenglieder NaCl und SrCl erst bei dem Concentrationsgrade 31 tritt (a. a. O.), liegt bei 60° und vielleicht auch schon bei 40° bei allen Concentrationsgraden zwischen diesen Seitengliedern. Die Figur 4 der früheren Abhandlung würde also, für eine höhere Temperatur entworfen, jedenfalls nur an Einfachheit gewinnen, da in dem vorliegenden Falle gesteigerte Temperatur und gesteigerte Concentration in gleicher Weise einfachere Verhältnisse herbeiführen.

Hinsichtlich der in besagter Abhandlung darauf folgenden Tabellen II und III (a. a. O. S. 146), welche die Modification des mittleren Volums und deren durch gesteigerte

Concentration hervorgerufene Aenderungen darstellen, mag hier noch Folgendes bemerkt werden.

Von den beiden Werthen der horizontalen Columnen der Tabelle II, NaBr und NaCl, gilt hinsichtlich ihrer Aufeinanderfolge bei jeder Temperatur des Intervalls 0 bis 100° das früher für 19°,5 C. Beobachtete. Die drei Werthe der dritten verticalen Columnne derselben Tabelle, NaCl, ZnCl und SrCl, ändern, wie durch gesteigerte Concentration, so auch wieder durch gesteigerte Temperatur die anfängliche Aufeinanderfolge und zwar in demselben Sinne, so daß also auch die Tabelle II, für höhere Temperaturen entworfen schon bei niederen Concentrationsgraden die einfachen Verhältnisse darbietet, welche bei 19°,5 C. erst bei höheren Concentrationsgraden beobachtet werden konnten.

In der dritten verticalen Columnne der Tabelle III, (MgCl, ZnCl, CdCl), in welcher bei constanter Temperatur und gesteigerter Concentration die Aufeinanderfolge der Zahlenwerthe immer dieselbe blieb, wird sie gestört bei gesteigerter Temperatur und constanter Concentration. Diese Störung ¹⁾, bedingt durch die weiter oben (S. 389) hervorgehobene merkwürdige Ausnahme, hat indeß den Umstand zur Folge, daß in der dritten verticalen Columnne der Tabelle III die Aufeinanderfolge der Zahlenwerthe ebendieselbe wird, welche man in den sämtlichen verticalen Columnen der Tabelle II bei 19°,5 C. und dem Concentrationsgrade 40 oder jedem höheren beobachtet. Sollte es sich herausstellen, daß auch die beiden anderen verticalen Columnen der Tabelle III dieselbe Störung erleiden, so würden von einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Concentrationsgrade an die Werthe der Tabelle III, wie in den horizontalen, so auch in den verticalen Columnen hinsichtlich ihrer Aufeinanderfolge mit denen der Tabelle II übereinstimmen, es würden beide Tabellen sich durch das folgende einfache Schema

1) Wie aus den weiter oben angeführten Zahlen ersichtlich ist, tritt die Störung ein etwas über 60° C.

$$\begin{array}{c} < \\ V - \frac{1}{2} V \\ < \end{array}$$

darstellen lassen, in welchem die feine horizontale Linie die drei kleinsten Werthe bezeichnet, die in den verticalen Columnen auf die Mitte fallen, die grobe verticale Linie dagegen die drei größten Werthe, die in den horizontalen Columnen auf die Mitte fallen, in welchem endlich die Zeichen

kleiner $<$ größer

angeben, wie sich die Seitenwerthe der verticalen oder die der horizontalen Columnen zueinander verhalten.

Ein anderer Punkt, welcher auch wieder auf den so nahen Zusammenhang der Tabellen II und III hindeutet, mag hiernächst noch kurz erörtert werden.

In Tabelle II nehmen bei constanter Temperatur und gesteigerter Concentration die positiven Werthe für Zn Cl anfänglich zu, erreichen ein Maximum, nehmen darauf wieder ab und gehen durch Null in negative Werthe über. Dieser Nullpunkt, wo also das Volum des Mittelgliedes genau das arithmetische Mittel aus denen der beiden Seitenglieder ist, liegt bei 0° C. bei dem Concentrationsgrade 45, bei 19°,5 C. liegt er bei dem Concentrationsgrade 34, bei 40° C. liegt er bei dem Concentrationsgrade 21, und bei 60° schon weit unter dem Concentrationsgrade 20 '):

1) Die Werthe, welche dieser und der folgenden Berechnung zu Grunde gelegt und bisher noch nicht angeführt wurden, sind folgende:

	Sr Cl		Na Cl	
	40	60	20	40
19°,5 C.	105,54	108,92	103,80	108,08
40		109,20 —		
60		109,19		
80	105,59	108,98		108,35
100	105,29	108,61	103,86	108,14

	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	$\frac{h-m}{h}$
19°,5 C	101,96	102,28	103,16	+ 0,0027
40	101,98 —	102,64	103,34	0,0002
60	101,88	102,91	103,45	— 0,0024
80				
100		103,23		

Auch in Tabelle III nehmen bei constanter Temperatur und gesteigerter Concentration die positiven Werthe für Zn Cl zu, ohne dafs indeß bei dem grössten Concentrationsgrade das Maximum schon überschritten wäre. Wie in Tabelle II, so ersetzen sich auch hier gesteigerte Concentration und gesteigerte Temperatur gegenseitig und was in Tabelle III bei $19^{\circ},5$ C. wegen unzureichender Concentration nicht beobachtet werden kann, beobachtet man bei höherer Temperatur. Bei 80° C. z. B. liegt der Nullpunkt schon bei dem Concentrationsgrade 39 und bei 100° C. liegt er schon unter dem Concentrationsgrade 20. Man würde also, wenn man in einem rechtwinkligen Coordinatensystem die Temperaturen durch Abscissen und die Concentrationsgrade, bei welchen die Modification des mittleren Volums für diese Temperaturen Null ist, durch Ordinaten bezeichnet, eine Curve des arithmetischen Mittels erhalten, welche wenigstens im ersten der beiden Fälle, sich nur wenig von der geraden Linie unterscheidet. Dafs im zweiten Falle die Curve sowohl hinsichtlich ihrer Lage, als auch hinsichtlich ihrer Richtung sich von der ersten so wesentlich unterscheidet, obgleich doch in beiden Fällen das resultirende Mittelglied ein und dasselbe Chlorzink ist, kann nur als eine nothwendige Folge der so verschiedenen Gröfse angesehen werden, welche die Modification des mittleren Volums darbietet, je nachdem das Mittelglied Zn aus den Seitengliedern Mg und Cd, oder aus den homologen Gliedern Na und Sr entstanden ist (Bd. 104, S. 150).

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich ferner für $\frac{h-m}{h}$

	20 <u>Zn Cl</u>	40 <u>Zn Cl</u>
80° C.		— 0,0001
100	— 0,0013	— 0,0041

III. Ueber die mechanische Theorie der Elektrolyse; von Dr. J. Bosscha.

(Fortsetzung von Bd. CIII, S. 521)¹⁾

§. 5. Die Becquerel'sche Säure-Kali-Kette.

Zu den Volta'schen Combinationen, welche bei unserer Prüfung der mechanischen Theorie der Elektrolyse eine besondere Beachtung verdienen, gehört vor Allem die Becquerel'sche Säule, in welcher die beiden Elektroden umgebenden Flüssigkeiten aufeinander reagiren. Diese Säule, welche in ihrer gebräuchlichsten Form aus zwei Platinplatten besteht, getaucht die eine in Kalilösung, die andere in Salpetersäure, giebt einen Strom von hinlänglicher Stärke, um alle bekannten Volta'schen Erscheinungen und selbst Funken zu erzeugen.²⁾

Mehre Physiker haben über den Ursprung des Stromes dieser Säule abweichende Meinungen ausgesprochen. Hr. Becquerel selber hat als solchen die chemische Verbindung der Säure mit dem Alkali bezeichnet; Hr. Faraday dagegen leugnet, daß die Verbindung einer Säure mit einem Alkali irgend einen Antheil an der Elektricitäts-Erregung haben könne, und betrachtet die Zersetzung des Wassers als die Ursache des Stromes. Andererseits hat Hr. Moser diese Meinung schon i. J. 1838 in einer Arbeit über die

- 1) In diesem Theil der Abhandlung sind folgende Druckfehler zu berichtigen:

S. 490 Z. 1 v. u. st. elektro-chemischen, l. elektro-thermischen.

S. 493 Z. 15 v. o. st. 2,34, l. 2,34 D

S. 495 Z. 8 v. u. st. $(\overset{\circ}{H}) + (\overset{\circ}{O}) - (H.O)$, l. $(\overset{\circ}{H}) + (\overset{\circ}{O}) - (H.O)$

S. 495 Z. 7 v. u. st. $(H) + (O) - (H.O)$, l. $(H) + (O) - (H.O)$

S. 501 Z. 10 v. u. st. auch, l. also

S. 505 u. ff. ist überall statt $(Zn.O.SO_3)$ u. $(Co.O.SO_3)$ zu lesen $(Zn.O.SO_3)$ u. $(Cu.O.O.SO_3)$

- 2) Dove u. Moser's Repert. d. Physik Bd. II, S. 112.

Becquerel'sche Säule bekämpft ¹⁾, indem er zeigt, daß der Strom dieser Säule, entgegen den Behauptungen Becquerel's, eine beträchtliche Wärme-Entwicklung in den Leitern hervorbringt, dabei bemerkend, »es müsse doch auffallen, daß ein Strom so starke Temperatur-Erhöhen bewirke, während er selbst einer Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff sein Entstehen verdankt, wobei eher von Kälte als von Wärme die Rede seyn könne.«

Eben das Raisonement des Hrn. Moser, erweitert und präcisirt nach den Ansichten, welche uns seitdem das Prinzip der Erhaltung der Kräfte geliefert hat, ist es, welches die Frage entscheiden muß. In der That kann nach diesem Prinzip die Erzeugung des Stromes nur dem in der Säule stattfindenden Verlust an mechanischer Arbeit, d. h. den chemischen Verbindungen, zugeschrieben werden, und die mechanische Theorie der Elektrolyse gestattet uns überdies den Antheil, welcher den chemischen Actionen zugeschrieben werden muß, zu bestimmen, indem man die elektromotorische Kraft der Säule mit dem elektro-thermischen Aequivalent der Reactionen vergleicht. Gesetzt man habe die elektromotorische Kraft der Becquerel'schen Säule so wie die eines Apparats, der aus zwei in Salpetersäure getauchten Platinplatten besteht, bestimmt. Die chemischen Actionen an der Oberfläche der Platten sind gleich in beiden Fällen, aber in der Becquerel'schen Säule findet überdies an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine chemische Verbindung statt. Wenn diese es ist, welche den Strom der Becquerel'schen Kette erzeugt, so muß der Unterschied der elektromotorischen Kräfte beider Apparate sich zu der einer Daniell'schen Säule verhalten, wie sich das elektro-thermische Aequivalent der Verbindung von Salpetersäure und Alkali verhält zu dem der Reactionen in der Daniell'schen Kette. Da diese letztere Gröfse bekannt ist und sich das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte messen läßt, so kann man die durch die Bildung des salpetersauren Kalis entwickelte Wärme be-

1) Ebend. Bd. II, S. 120.

rechnen und den gefundenen Werth vergleichen mit dem, der aus calorimetrischen Versuchen hervorgeht.

Wie einfach indeß diese Schlussfolge auch ist, so werden wir doch bald sehen, daß wir bei ihrer Anwendung auf Schwierigkeiten stoßen, die nur eine angenäherte Verification zu erlangen gestatten. Unter den schon erwähnten Versuchen der HH. Lenz und Saweljew giebt es mehrere, die uns zu der beabsichtigten Verification dienen können. Nicht weniger als 32 ihrer Beobachtungen beziehen sich auf Volta'sche Combinationen, in welchen die beiden Theile der Säule einerseits eine saure Flüssigkeit und andererseits eine Kalilösung enthalten. Mag nun die letztere bei dem Versuch die Anode oder die Kathode umgeben: in beiden Fällen kann er dazu dienen, den aus der Vereinigung des Kalis mit der Säure entspringenden Verlust an elektromotorischer Kraft zu berechnen. Im ersteren Falle wird die Vereinigung unter dem Einfluß des Stromes selbst erfolgen und eine Verstärkung der elektromotorischen Kraft bewirken. Im zweiten Falle dagegen wird die Schicht von salpetersaurem Kali, welche sich an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten bilden muß, da diese sich nicht berühren können, ohne sich zu verbinden, durch den Strom zersetzt werden und einen Verlust an elektromotorischer Kraft verursachen.

Um den numerischen Ausdruck für den Theil der elektromotorischen Kraft zu erhalten, welcher aus den chemischen Reactionen der beiden Flüssigkeiten entspringt, muß man immer die anderen Ursachen eliminiren, welche diesen Werth abändern. Man muß also die übrigen in der Säule stattfindenden chemischen Actionen in Rechnung ziehen, so wie auch den Verlust an elektromotorischer Kraft, welcher, wie schon in unserer früheren Abhandlung gesagt worden, die Gas-Entwicklung an der Oberfläche der einen Metallfläche begleitet. Da dieser Verlust verschieden ist, je nachdem die Gase sich an diesem oder jenem Metall entwickeln, so muß man, um ihn zu eliminiren, andere Versuche anwenden, in welchen die Gase sich unter analogen Umstän-

den entwickeln. Es wird hinreichen, diese Elimination durch einige Beispiele zu erläutern.

Die Volta'schen Anordnungen von der Form

Zink, Schwefelsäure — M, Kali

wo M irgend welches Metall bezeichnet, lassen sich mittelst der in unserer früheren Abhandlung S. 507 gegebenen Tafel durch eine einfache Subtraction berechnen.

So giebt der Versuch von No. 53 von Lenz und Saweljew:

Zink, Schwefelsäure — Zink, Kali = — 2,71;

und da nach der Tafel S. 507

Zink, Schwefelsäure — Zink, Salpetersäure = — 0,93

so findet man für das elektro-thermische Aequivalent der Zersetzung des schwefelsauren Kalis

— 1,78

indem man das Zeichen der aus den chemischen Verbindungen entspringenden elektromotorischen Kräfte positiv nimmt.

Die Anordnungen von der Form

Platin, Kali — M, Schwefelsäure

können gleichfalls mittelst der erwähnten Tafel berechnet werden. Um es zu beweisen, werden wir den aus der Gas-Entwicklung entspringenden Verlust an elektromotorischer Kraft für die positive Elektrode mit φ , für die negative mit φ_1 bezeichnen, und das Metall, an dessen Oberfläche die Gas-Entwicklung statthat, dadurch angeben, daß wir sein chemisches Zeichen eingeklammert hinter das Zeichen φ setzen. Sonach wird die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes, der aus der Zersetzung des Wassers zwischen Platinplatten entspringt, ausgedrückt durch:

— $\varphi(\text{Pt}) - (\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1(\text{Pt})$.

Wir werden die in der früheren Abhandlung gebrauchten Zeichen $\alpha(\overset{\circ}{\text{O}} - \text{O})$ und $\beta(\overset{\circ}{\text{H}} - \text{H})$ durch diese ersetzen, weil die Erklärung, welche sich von diesem Verlust an elektromotorischer Kraft geben läßt, nichts ändern kann an den Betrachtungen, welche dieser letztere Theil unserer Untersuchung einschließt.

Die elektromotorische Kraft b der Säule:

Platin, Kali — M, Schwefelsäure

wird also ausgedrückt durch die Formel

$$- \varphi (\text{Pt}) + (\text{KO} \cdot \text{SO}_3) - (\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{M}) = b.$$

Die erwähnte Tafel liefert für die Anordnung: Zink, Schwefelsäure — M, Schwefelsäure die Gleichung:

$$(\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{M}) = a.$$

Der Unterschied dieser beiden Gleichungen giebt:

$$- \varphi (\text{Pt}) + (\text{KO} \cdot \text{SO}_3) - (\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = b - a \quad (1)$$

Früher (S. 506) fanden wir:

$$- \varphi (\text{Pt}) - (\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = - 4,45$$

$$(\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = - 2,41$$

$$\text{woraus } - \varphi (\text{Pt}) - (\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = - 6,86 \quad (2)$$

Zieht man (2) von (1) ab, so findet man:

$$(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) = b - a + 6,86.$$

So ist nach Versuch No. 26 $b = - 6,40$ und da $a = - 0,93$, findet man:

$$\text{KO} \cdot \text{SO}_3 = 1,39.$$

Alle übrigen Versuche lassen sich ebenso berechnen, entweder mittelst der erwähnten Tafel, oder mittelst anderer in der Tafel der HH. Lenz und Saweljew enthaltener Versuche. Im Fall dafs der Versuch, welcher zur Elimination der übrigen chemischen Actionen dient, in der letzten Spalte der Tafel II dieser Physiker eine nur wenig bedeutende Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung darbietet, ziehe ich es zur Werkstellung dieser Elimination vor, mich auf andere Versuche zu stützen.

Da die elektro-thermischen Aequivalente der Combinationen $(\text{KO} \cdot \text{SO}_3)$ und $(\text{KO} \cdot \text{NO}_3)$ nur um eine geringe, in die Fehlergränzen bei diesen Beobachtungen fallende Gröfse verschieden sind, so habe ich geglaubt, zwischen diesen Werthen keinen Unterschied machen zu müssen.

Die Berechnung der Versuche der Tafel der HH. Lenz und Saweljew liefert sonach folgende Resultate:

A. Anordnungen, in denen der Strom die Vereinigung von Säure und Kali bewirkt:

No. 4.	(Pt \ddot{N} + Pt \dot{K})	2,19
» 23.	(Pt \ddot{N} + Pt \dot{K})	1,85 .
» 30.	(Pt \ddot{N} + Zn \dot{K})	1,29
» 32.	(Pt \ddot{N} + Cu \dot{K})	1,62
» 33.	(Pt \ddot{N} + Fe \dot{K})	1,99
» 34.	(Pt \ddot{N} + St \dot{K})	1,37
» 45.	(Cu \ddot{S} + Cu \dot{K})	1,66
» 48.	(Cu V + Cu \dot{K})	1,52
» 49.	(Zn \ddot{S} + Cu \dot{K})	1,70
» 50.	(Fe \ddot{S} + Cu \dot{K})	1,64
» 51.	(St \ddot{S} + Cu \dot{K})	1,77
» 53.	(Zn \ddot{S} + Zn \dot{K})	1,79
» 57.	(Zn \ddot{S} + St \dot{K})	1,45
» 58.	(Zn \ddot{S} + Fe \dot{K})	1,83
» 65.	(St \ddot{S} + St \dot{K})	1,00
	Mittel . . .	1,64.

B. Anordnungen, in welchen der Strom das an den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten gebildete Salz zersetzt:

No. 22.	(Pt \dot{K} + Pt \ddot{N})	1,16
» 25.	(Pt \dot{K} + Cu V)	1,15 ¹⁾
» 26.	(Pt \dot{K} + Zn \ddot{S})	1,39
» 28.	(Pt \dot{K} + St \ddot{S})	1,49
» 29.	(Pt \dot{K} + Fe \ddot{S})	0,98
	Mittel . . .	1,23

1) Der Versuch No. 24 der HH. Lenz und Saweljew, sowie er in der Tafel angegeben, ist offenbar unrichtig durch einen Druckfehler, der sich auch in dem Originale findet (*Bull. de la classe phys. et math. de l'Acad. de St. Petersb. T. V. pag. 1*). Statt Pt \dot{K} + Pt \ddot{N} muß es wahrscheinlich heißen: C \dot{K} + Pt \ddot{N} .

Unter den zur letzten Kategorie gehörenden Versuchen mußten wir alle diejenigen ausschließen, bei denen die in das Alkali getauchte Platte von Zink war, weil in einer solchergestalt zusammengesetzten Säule das Zinkoxyd sich mit dem Alkali verbindet. Da man die bei dieser chemischen Action sich entwickelnde Wärme noch nicht bestimmt hat, so enthält die Formel für die elektromotorische Kraft dieser Säule eine neue Unbekannte, welche man durch die Rechnung nicht eliminiren kann.

Dasselbe gilt von den Anordnungen 70 und 71, in welchen der Sauerstoff sich an der Oberfläche einer in Kali getauchten Goldplatte entwickelt. Diese Versuche würden für das gesuchte elektro-thermische Aequivalent die sehr hohen Werthe 1,93 und 2,56 geben. Da die elektromotorische Kraft dieser Apparate zu groß ist, so zeigt dies den Einfluß einer chemischen Verbindung an. Und wirklich fand ich durch einen Versuch, daß eine in Kalilösung getauchte Goldplatte sehr kräftig angegriffen wird durch den Sauerstoff, der sich an ihrer Oberfläche entwickelt. Das Oxyd löst sich in der Flüssigkeit ¹⁾).

Nimmt man das Mittel aus allen berechneten Werthen, so findet man:

$$\text{KO} \cdot \text{NO}_3 = \text{KO} \cdot \text{SO}_3 = 1,59.$$

Nach den Versuchen der HH. Favre und Silbermann entwickelt ein Grm. Kali bei seiner Verbindung mit der Schwefelsäure eine Wärmemenge von

342,2 Wärme-Einheiten

und bei Verbindung mit der Salpetersäure von

329,7 Wärme-Einheiten.

Das elektro-thermische Aequivalent der ersteren Verbindung ist also:

- 1) Dasselbe erfolgt, wenn die Goldplatte in Schwefelsäure getaucht, und der durch die Flüssigkeit gehende Strom sehr stark ist (10 Daniell'sche Elemente). Ein Theil des Oxyds wird gelöst und auf die Kathode niedergeschlagen. Der größte Theil indeß bildet eine bräunliche (bisweilen dunkel purpurrothe) Schicht, welche die Platte überzieht. Ueber der Weingeistlampe erhitzt, verwandelt sich diese Schicht unter Verknistern in ein schönes mattes Gold.

$$= 0,01680$$

und das der zweiten:

$$= 0,01618$$

Da dasjenige der in der Daniell'schen Säule stattfindenden Reaction $= 0,02468$ ist, und die elektromotorische Kraft dieser Säule, in Lenz'schen Einheiten, 2,41 beträgt, so findet man für die elektrothermischen Aequivalente dieser Verbindungen in Einheiten von Lenz und Saweljew:

$$\text{KO} \cdot \text{SO}_3 = 1,64$$

$$\text{KO} \cdot \text{NO}_3 = 1,58.$$

Obgleich diese Werthe sehr nahe zusammenfallen mit denen, welche wir aus den Versuchen der HH. Lenz und Saweljew berechnet haben, so trifft man doch unter den Zahlen, deren Mittel diesen letzten Werth geliefert hat, so große Abweichungen, daß es der Mühe werth ist, zu untersuchen, welches die Ursachen davon seyn könnten, um die Beweiskraft der Uebereinstimmung der Mittel bestimmter festzusetzen.

Man sieht zuvörderst, daß die Versuche, welche sich auf eine und dieselbe Säule beziehen, ziemlich abweichende Resultate geben, wie dieß die beiden ersten, aus den Versuchen N. 4 und 23 gezogenen Werthe der Reihe A zeigen. Der Unterschied von 0,34 Lenz'schen Einheiten, hat indeß nichts, was uns in Verwunderung setzen darf, wenn man erwägt, welche großen Schwierigkeiten diese Art von Versuchen mit sich führt, wo die chemische Constitution der Flüssigkeiten, die Temperatur derselben und die Natur der Oberfläche der Elektroden sich in jedem Augenblick verändern.

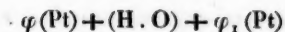
Wie groß indeß auch die Fehler seyn mögen, welche die Unbeständigkeit der Elemente veranlassen kann, so ist ihr Einfluß doch offenbar unzulänglich, um den großen Unterschied zwischen den Mitteln der beiden Reihen A und B zu erklären, welche sind: für die erste 1,64 und für die zweite 1,23. Ein bloßer Blick auf die beiden Reihen genügt, um sich zu überzeugen, daß das elektro-thermische

Aequivalent $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$ oder $\text{KO} \cdot \text{NO}_3$ nach den meisten Versuchen viel höher ist, wenn das Kali sich an der negativen Elektrode befindet, als wenn es die positive Seite des elektrolytischen Apparats einnimmt. Wir werden zeigen, daß dieser Unterschied herrührt von einer falschen Annahme, die wir bisher gemacht und die in den Resultaten der beiden Reihen Fehler von entgegengesetztem Sinne herbeiführt, deren numerischer Werth sich aber nicht genau berechnen läßt.

Bei unseren Rechnungen haben wir angenommen, daß der Verlust an elektromotorischer Kraft, der aus der Entwicklung der Gase φ (Pt), φ_1 (Pt), φ_1 (M) entspringt, derselbe sey, diese Gase mögen sich in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Kalilösung entwickeln. Die Rechnungen, welche wir in unserer früheren Abhandlung S. 506 mitgetheilt, beweisen hinlänglich, daß der Werth φ (Pt) d. h. der Verlust an elektromotorischer Kraft, der aus der Entwicklung des Sauerstoffs an einer Platinplatte herrührt, in den beiden ersten Flüssigkeiten gleich ist. In einer Kalilösung dagegen, wie schon Hr. Buff in seiner Abhandlung: Ueber das Maafs der elektromotorischen Kräfte ¹⁾ bemerkt hat, ist der Verlust an elektromotorischer Kraft gröfser. Hr. Buff berichtet: in reinen alkalischen Lösungen erhält die durch den Zersetzungsprocefs entstehende Gegenkraft immer einen etwas gröfseren Werth als in reiner Schwefelsäure und übersteigt sogar für den Fall sehr starker Ströme die Zahl 14. Nun hat Hr. Buff bei einem elektrolytischen Apparat, bestehend aus zwei in Schwefelsäure getauchten Platinplatten für die elektromotorische Gegenkraft im Mittel 10,73 erhalten. Das Verhältniß der beiden Kräfte wäre also, für sehr starke Ströme, beinahe 1,3 ²⁾. Wenn aber die elektromotorische Kraft

1) Diese Ann. Bd. 73 S. 506.

2) Ein in der Absicht angestellter Versuch, dieses Verhältniß zu bestimmen, gab mir 1,18. Der Unterschied zwischen dem Werth des Hrn. Buff und diesem rührt wahrscheinlich davon her, daß bei meinem Versuche, obwohl ich 5 Daniell'sche Elemente anwandte, der Strom



in einer Kalilösung gröfser ist als in einer Säure, so sieht man leicht ein, dafs dieser bisher in unseren Rechnungen vernachlässigte Unterschied, die Werthe der beiden Reihen *A* und *B* in entgegengesetztem Sinn verändern mufs. In der That, wenn das Glied $\varphi_1(\text{Pt})$ oder $\varphi_1(\text{M})$ für eine Kalilösung gröfser ist als für Schwefelsäure, so wird die Säule No. 4 oder $23 \text{ Pt} \ddot{\text{N}} + \text{Pt} \ddot{\text{K}}$ schon dadurch allein eine gröfsere negative Kraft haben als die Säule $\text{Pt} \ddot{\text{N}} + \text{Pt} \ddot{\text{S}}$. Zieht man die Kräfte dieser beiden Säulen von einander ab, und schreibt den Unterschied der Zersetzung des salpetersauren Kalis zu, so hat man also den Einfluss dieser letzten Action zu hoch angeschlagen, indem man den Unterschied der Werthe von $\varphi_1(\text{Pt})$ in Schwefelsäure und in Kalilösung darin mitbegriff. Gleiches gilt von den anderen berechneten Versuchen in dieser Reihe, so dafs das Mittel zu grofs ist um den Unterschied von $\varphi_1(\text{Pt})$ oder $\varphi_1(\text{M})$ in Säure und in Alkali. In der zweiten Reihe dagegen ist, wenn der Werth von $\varphi(\text{Pt})$ in Kali gröfser als in Säure ist, der Werth der aus der Verbindung des Kalis mit der

nicht stark genug war, um das Polarisationsmaximum zu erreichen. Der Mangel an Proportionalität der Intensitäten mit den Tangenten, den die Bussole des Hrn. Buff darbieten mufste, kann diesen Unterschied nicht erklären.

Ich ergreife diese Gelegenheit, um einen groben Irrthum zu berichtigen, den ich in meiner ersten Abhandlung (Ann. Bd. CI, S. 528) begangen habe, indem ich sagte, dafs die Formel des Hrn. Despretz fehlerhaft sey und das Gegentheil von seinen Beobachtungen angebe. Bemerkend, dafs seine Formel aus einem Gliede, dessen Werth proportional der Tangente ist, und aus einem anderen, das negativ ist, bestche, schlofs ich zu hastig, seine Formel zeige an, dafs die Intensitäten weniger rasch als die Tangenten wüchsen. In der That genügt dazu nicht, dafs das zweite Glied negativ sey: es mufs überdiß sein absoluter Werth nicht langsamer wachsen als der des positiven Gliedes. Weit entfernt fehlerhaft zu seyn, kann die Formel von Despretz, mittelst einer leichten Transformation, die Form der von Bravais annehmen. Ich mufs daher meine Bemerkung zurückziehen, jedoch dabei aufrecht halten, was ich von der Methode gesagt habe, die Hr. Despretz anwandte, um experimentell seine Formel zu bestätigen (Pogg. Ann. Bd. XCH, S. 406).

Säure entspringenden elektromotorischen Kraft zu gering, weil, wenn man z. B. für den Versuch No. 22 ($\text{PtK} + \text{PtN}$) setzt:

$$- \varphi(\text{Pt}) + \text{KO} \cdot \text{NO}_3 - (\text{NO}_3 \cdot \text{O}) = -1,46$$

und nach der Rechnung auf S. 506 unserer früheren Abhandlung

$$- \varphi(\text{Pt}) - (\text{NO}_3 \cdot \text{O}) = -2,62.$$

Der Unterschied dieser beiden numerischen Werthe stellt nicht mehr den von $(\text{KO} \cdot \text{NO}_3)$ vor, wenn die beiden negativen Glieder $\varphi(\text{Pt})$ nicht mehr in den beiden Gleichungen denselben Werth vorstellen. Da $\varphi(\text{Pt})$ in der ersten größer ist, so ist der negative Werth $-1,46$ zu hoch, und der Unterschied $1,16$ der beiden Gleichungen wird zu gering seyn, um eine Größe $\varphi(\text{Pt} \cdot \text{Kali}) - \varphi(\text{Pt} \cdot \text{Salpetersäure})$. Wenn es möglich wäre, den Unterschied von $\varphi(\text{Pt})$ und den von $\varphi_1(\text{Pt})$ in Kali und in Schwefelsäure getrennt durch den Versuch zu bestimmen, so könnte man leicht die Berichtigung festsetzen, welche an den Mitteln der Reihen *A* und *B* anzubringen wäre. Allein offenbar ist dies nicht möglich, ohne in die Formel für die beobachtete elektromotorische Kraft das Glied $(\text{KO} \cdot \text{SO}_3)$ einzuführen, welches wir berechnen wollen, weil der Apparat, der zu diesem Versuch dienen könnte, aus einer in Kalilösung getauchten Platinplatte und aus einer anderen in Säure getauchten Platte bestehen müßte. Wir müssen uns also begnügen, die Grenzen anzugeben, zwischen welche der nach den Versuchen von Lenz und Saweljew berechnete Werth von $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$ fallen muß.

Klar ist, daß wenn der Unterschied der Polarisationsströme zweier Platinplatten, die einmal in Schwefelsäure und das andere Mal in Kalilösung stehen, ganz der positiven Platten zuzuschreiben wäre, dann bloß das Mittel von *B* berichtet werden müßte, indem das von *A* richtig seyn würde; und daß, wenn der Unterschied von der negativen Platte herrührte, das Mittel von *B* richtig wäre. Da die

Berichtigungen der beiden Reihen dahin streben, die Mittel derselben zur Coincidenz zu bringen, so muß der Werth von $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$ oder $\text{KO} \cdot \text{NO}_3$ zwischen 1,23 und 1,64 fallen. Berechnet man diese Werthe dergestalt, um die durch die Verbindung von einem Grm. Kali entwickelte Wärme zu erhalten, so findet man:

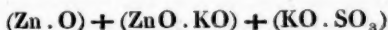
$$(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) \text{ oder } (\text{KO} \cdot \text{NO}_3) > 256 < 342$$

Da diese letztere Zahl fast zusammenfällt mit der von den HH. Favre und Silbermann erhaltenen, so könnte man zu glauben veranlaßt werden, daß der Polarisationsstrom zweier in Kalilauge getauchter Platinplatten sich nur durch den Einfluß der positiven Platte, an der sich der Sauerstoff entwickelt, verstärkt finde.

Nimmt man für $(\text{KO} \cdot \text{SO}_3)$ in Lenz'schen Einheiten den Werth 1,64 an, berechnet nach dem Resultate der Versuche von Favre und Silbermann, so kann man die Wärmemenge berechnen, welche sich durch den Act der Verbindung von Zinkoxyd und Kali entwickelt. In der That findet man, wie wir schon in unserer früheren Abhandlung (S. 507) bemerken, daß die Ersetzung der Anordnung Zink-Schwefelsäure durch die von Zink-Kali im positiven Theil des elektrolytischen Apparats einen Anwuchs von 1,28 Einheiten in der elektromotorischen Kraft mit sich führt. Die chemischen Actionen, welche bei der ersten Anordnung in dem positiven Theil des Apparates stattfinden, sind:



bei der zweiten:



also

$$(\text{ZnO} \cdot \text{KO}) + (\text{KO} \cdot \text{SO}_3) - (\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3) = 1,28$$

und da $(\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3)$ in Lenz'schen Einheiten = 1,11, so hat man:

$$(\text{ZnO} \cdot \text{KO}) = 0,75$$

Ein Grm. Zinkoxyd würde also, wenn es sich mit Kali verbindet, eine Wärmemenge entwickeln gleich 181,9 Einheiten ¹⁾.

§. 6. Das Gesetz der elektromotorischen Kräfte.

Mehre Physiker, vor allem Fechner, Poggendorff, Lenz und Saweljew, von Rees, haben bewiesen, daß zwischen den elektromotorischen Kräften verschiedener Volta'scher Anordnungen von Metallen und Flüssigkeiten gewisse Beziehungen vorhanden sind, die eine vollständige Analogie mit der durch den Contact der Metalle erzeugten elektrischen Spannung darbieten und durch das Gesetz der Volta'schen Spannungsreihe ausgedrückt werden. Nach der Bemerkung auf S. 488 unserer früheren Abhandlung müssen diese Relationen sich wiederfinden in den Formeln für die elektrothermischen Aequivalente der in den Säulen

- 1) Ich hatte diesen Theil meiner Arbeit schon beendigt, als in den *Comptes rendus* der Auszug einer Abhandlung der HH. Troost und Marié Davy veröffentlicht ward, die seitdem in die *Annal. de chimie et de physique*, Août 1858, eingerückt ist. In dieser Abhandlung suchen die Verfasser die Wärme zu bestimmen, die sich durch den Act der chemischen Verbindung der Basen KO, NaO, NH₄O mit verschiedenen Säuren entwickelt, indem sie die elektromotorischen Kräfte von Volta'schen Ketten, in denen diese Reactionen stattfinden, messen und dieselben mit der einer Smee'schen Säule vergleichen.

Ogleich der sehr genügende Einklang der nach dieser Methode erhaltenen Wärme-Aequivalente und denen der HH. Favre und Silbermann dasjenige hinlänglich zu beweisen scheint, was ich in diesem Paragraph zu beweisen suchte, so habe ich doch nicht geglaubt, diesen Theil meiner Abhandlung fortlassen zu müssen, weil die HH. Troost und M. Davy den Verlust an elektromotorischer Kraft, welcher die Gasentwicklung ohne chemische Veränderung begleitet, nicht in Rechnung zogen. Die Smee'sche Säule, die ihnen zum Vergleichungsgliede diente, ist gerade eine von denen, deren elektromotorische Kraft nicht proportional ist dem Wärme-Aequivalent der chemischen Actionen, wie sie es angenommen haben. In einer künftigen Abhandlung denke ich diese Frage weitläufiger zu behandeln.

Es sey mir zu bemerken erlaubt, daß die hauptsächlichsten der im §. 5 meiner Abhandlung behandelten Punkte der physikalischen Section der im September 1857 zu Bonn abgehaltenen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte mitgetheilt wurden.

stattfindenden chemischen Reactionen. In diesem Paragraphe werden wir beweisen, daß das Gesetz der elektromotorischen Kräfte eine directe Folge dieser Formeln ist.

Wie wir schon in diesen Ann. Bd. CIII, S. 489 bemerkten, können wir dieses Gesetz nur dann nach der mechanischen Theorie der Elektrolyse discutiren, wann es sich stützt auf Versuche, in welchen die elektromotorische Kraft nicht aufgehoben ist im Rheomotor. Es wird also wiederum die lange Beobachtungsreihe der HH. Lenz und Saweljew seyn, welche uns zu unserer Beweisführung dienen wird. Das elektromotorische Gesetz, welches von diesen Physikern daraus abgeleitet worden, ist das allgemeinste und bestfestgestellte, und die nach der Ohm'schen Methode angestellte Beobachtungsreihe ist die vollständigste, die ich kenne.

Das Gesetz der elektromotorischen Kräfte ist von den Petersburgern Physikern folgendermaßen hingestellt: » Wenn eine Volta'sche Anordnung MF (wo M ein Metall und F eine Flüssigkeit bezeichnet) mit einer anderen $M_1 F_1$ eine elektromotorische Kraft K liefert, und mit einer dritten $M_2 F_2$ eine elektromotorische Kraft K_1 , so wird die der Combination von $M_1 F_1$ mit $M_2 F_2$ ausgedrückt seyn durch $K - K_1$. »

In der Abhandlung der HH. Lenz und Saweljew ist dieses Gesetz auf folgendes Beispiel angewandt: Wenn die Anordnung $M_1 F_1$ eine in Kupfervitriol-Lösung getauchte Kupferplatte (Cu V) vorstellt, und $M_2 F_2$ eine in Salpetersäure getauchte Platinplatte (Pt N), so muß der Unterschied der elektromotorischen Kräfte, die man beobachtet, wenn diese Anordnungen successive mit einer anderen MF als positiven Elektrode combinirt ist, constant seyn, wie auch MF beschaffen sey. Die Werthe der von den HH. Lenz und Saweljew gefundenen elektromotorischen Kräfte bestätigen dieses Gesetz, für diesen besonderen Fall, auf die vollständigste Weise.

Wenn man die Proportionalität der elektromotorischen Kräfte mit den elektro-thermischen Aequivalenten zugebt,

so erhält man dießs Gesetz für das angeführte Beispiel durch eine einfache Subtraction. Bezeichnet man allgemein durch a das elektro-thermische Aequivalent der chemischen Actionen, die an der positiven Platte stattfinden, so wird die elektromotorische Kraft der Säule ausgedrückt für den ersten Fall durch

$$a - (\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = A,$$

und für den zweiten durch:

$$a - (\text{NO}_4 \cdot \text{O}) = B.$$

Der Unterschied von $A - B$ ist unabhängig von a , und das ist's gerade, was durch das Gesetz der HH. Lenz und Saweljew ausgedrückt wird.

Alein der Beweis der Verträglichkeit dieses Gesetzes mit der mechanischen Theorie der Elektrolyse hat nicht denselben Grad von Einfachheit, wenn es sich um eine andere Folgerung handelt, die man daraus ziehen kann. Gesetzt man habe die elektromotorischen Kräfte der folgenden Combinationen gemessen:

$$\text{M F} - \text{M F} = A$$

$$\text{M F} - \text{M}_1 \text{F}_1 = B$$

$$\text{M}_1 \text{F}_1 - \text{M}_1 \text{F}_1 = C.$$

Nach dem eben angeführten Gesetz muß man haben:

$$B - A = B - C$$

weil man die Anordnung MF ersetzt hat durch $\text{M}_1 \text{F}_1$, im ersten Fall als negativen Theil, im anderen als positiven Theil des Apparats. Aber die Gleichheit von $B - A$ und $B - C$ läßt sich in keiner Weise aus den Formeln ableiten, welche die elektromotorischen Kräfte in elektro-thermischen Aequivalenten ausdrücken. Sey $\text{MF} = \text{Cu V}$ und $\text{M}_1 \text{F}_1 = \text{Pt N}$, so wird man haben:

$$(\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = A$$

$$(\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{NO}_4 \cdot \text{O}) = B$$

$$- \varphi (\text{Pt}) - (\text{NO}_4 \cdot \text{O}) = C.$$

Es wird also A nicht $= C$ seyn, wie es das Gesetz erfordert. Im Allgemeinen muß, damit Gleichheit stattfinde,

die elektromotorische Anordnung MF, ausgedrückt in elektro-thermischen Aequivalenten, dieselbe seyn, aber von entgegengesetztem Zeichen, wenn diese Anordnung sich in dem positiven oder negativen Theil des Apparats befindet. Aber ZnS z. B. giebt in dem ersten Fall die elektromotorische Kraft

$$(\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3),$$

in dem zweiten

$$-(\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{Zn}).$$

Die Summe dieser Werthe ist, statt Null zu seyn, wie es das Gesetz erfordert, gleich:

$$(\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{Zn}).$$

Allein die HH. Lenz und Saweljew haben ihr Gesetz nie auf diesen Fall anwandte, ohne nicht eine Einschränkung zu machen. In allen Säulen, in denen eine Gas-Entwicklung an einer der Elektroden stattfindet, besteht, nach ihren Betrachtungen, die beobachtete elektromotorische Kraft aus zwei gesonderten Theilen: 1) aus der eigentlichen elektromotorischen Kraft der Anordnungen MF und $M_1 F_1$, welche die Säule bilden, und 2) aus der Polarisation der Platten in den Gasen, die sich an ihrer Oberfläche entwickeln. Um die erstere isolirt zu erhalten, ziehen sie von der beobachteten elektromotorischen Kraft den Werth der zweiten ab. Zu dem Ende aber haben sie das gemessen, was sie Polarisation der Metalle in den Gasen nennen. Unter dieser Benennung verstehen die HH. Lenz und Saweljew jede Veränderung der elektromotorischen Kraft, welche beobachtet wird, wenn man den Strom durch einen elektrolytischen Apparat gehen läßt, dessen Zellen (positive und negative) dieselben Anordnungen MF enthalten. Die Veränderung der elektromotorischen Kraft einer Kette, die aus der Einschaltung zweier in verdünnte Schwefelsäure getauchte Zinkplatten hervorgeht, repräsentirt sonach die Polarisation des Zinks in Wasserstoffgas. Das elektro-thermische Aequivalent dieser Veränderung ist:

$$(\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{Zn}).$$

Leicht erkennt man, daß wenn man diesen Werth abzieht von

$$-(\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{Zn}),$$

welcher der von $\text{Zn} \ddot{\text{S}}$ im negativen Theil des Apparates ist, man wiederum findet

$$-(\text{Zn} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3)$$

d. h. denselben Werth wie der von $\text{Zn} \ddot{\text{S}}$ im positiven Theil, aber von entgegengesetztem Zeichen.

Die Polarisationen der übrigen Metalle, die sich mit dem an ihrer Oberfläche entwickelten Sauerstoff verbinden, haben eine analoge Bedeutung. Bezeichnet man diese Metalle mit M, so findet man im Allgemeinen

$$\text{MH} = (\text{M} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{M})$$

woraus folgt, daß alle diese Werthe abhängen von dem elektro-thermischen Aequivalent der Bildung von Sulfaten dieser Metalle.

Die Formeln für die Polarisation des Platins in Sauerstoff und in Wasserstoff haben eine andere Bedeutung. Nach den HH. Lenz und Saweljew ist die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms, welcher durch die Zersetzung des Wassers zwischen Platinplatten entsteht, die Summe der Polarisationen Pt O (des Platins und Sauerstoff) und Pt H (des Platins und Wasserstoff). Man hat also:

$$\text{Pt O} + \text{Pt H} = -(\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi (\text{Pt}) - \varphi_1 (\text{Pt}).$$

Sind die beiden Platten in Salpetersäure getaucht, so entspringt der Verlust an elektromotorischer Kraft einfach aus der Polarisation Pt O. Mithin

$$\text{Pt O} = -\varphi (\text{Pt}) - (\text{NO}_4 \cdot \text{O}).$$

Zieht man diese Gleichung von der vorhergehenden ab, so erhält man:

$$\text{Pt H} = -(\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{Pt}) + \text{NO}_4 \cdot \text{O}.$$

Aus diesen beiden letzten Formeln geht hervor, daß die Polarisationen Pt O und Pt H abhängen von der Wärme; welche sich entwickelt, wenn die Zersetzungsproducte der Salpetersäure (welche wir im Allgemeinen mit $\text{NO}_4 \cdot \text{O}$ bezeichnet haben) sich wieder vereinigen. Der Werth von

Pt O ist überdies unabhängig von dem elektro-thermischen Aequivalent (H. O).

Um endlich das Gesetz der elektromotorischen Kräfte für alle Arten von Säulen, in denen die chemischen Actionen durch verschiedene Formeln vorgestellt werden, zu verificiren, wollen wir die folgenden Gleichungen bilden. Die erste enthält einerseits die von den HH. Lenz und Saweljew angewandten Symbole zur Bezeichnung der in die Säule eintretenden Anordnungen MF, und andererseits die eigentliche elektromotorische Kraft A, welche nach diesen Physikern aus der Verbindung dieser Anordnungen entspringt. Die zweite lehrt kennen die Formel der beobachteten elektromotorischen Kraft E nach den Betrachtungen der HH. Lenz und Saweljew. Wenn keine Gas-Entwicklung in dem Apparate stattfindet, so wird E einfach = A seyn; im entgegengesetzten Fall muß man zu A ein oder zwei Glieder hinzufügen, welche die Polarisirung repräsentiren. Die dritte Gleichung giebt die Formel für E, ausgedrückt in elektro-thermischen Aequivalenten. Substituiert man dies, so wie die der Polarisirungen, welche sind:

$$\text{Pt O} = -\varphi (\text{Pt}) - (\text{NO}_4 \cdot \text{O})$$

$$\text{Pt H} = -(\text{H. O}) - \varphi_1 (\text{Pt}) + \text{NO}_4 \cdot \text{O})$$

$$\text{Pt O} + \text{Pt H} = -(\text{H. O}) - \varphi (\text{Pt}) - \varphi_1 (\text{Pt})$$

$$\text{MH} = (\text{M. O. SO}_3) - (\text{H. O}) - \varphi_1 (\text{M})$$

$$\text{Pt O} + \text{MH} = (\text{M. O. SO}_3) - (\text{H. O}) - \varphi_1 (\text{M}) \\ - \varphi (\text{Pt}) - (\text{NO}_4 \cdot \text{O})$$

in der zweiten und ersten Gleichung erhält man die Formel der Werthe MF so, wie sie in den Tafeln der HH. Lenz und Saweljew berechnet sind. Es ist nun zu beweisen, daß, in welcher Säule auch die Anordnungen MF eintreten mögen, man doch immer dieselben Formeln für ihre Werthe findet. Da man immer zweier Anordnungen MF bedarf um den elektrolytischen Apparat zu vervollständigen, so kann man nicht den Werth einer der Anordnungen isoliren. Die HH. Lenz und Saweljew nehmen also für die Anordnung Pt N (Platin-Salpetersäure) einen

Werth = 0 an, so daß der Werth von $M\ddot{S}$ in ihren Tafeln die elektromotorische Kraft der Säule $M\ddot{S} + Pt\ddot{N}$ vorstellt.

Für jede Säule, die uns andere Gleichungen geliefert hat, werden wir die Nummern der Versuche angeben, auf welche die Formeln anwendbar sind.

35. 36. 59. 60. 76. 77.

$$M\ddot{S} - M_1\ddot{S} = A; \quad E = A + M_1 H$$

$$E = (M.O.SO_3) - (H.O) - \varphi_1(M)$$

$$\ddot{M}\ddot{S} - M_1\ddot{S} = (M \cdot O \cdot SO_3) - (M_1 \cdot O \cdot SO_3) \quad . \quad I.$$

7. 11. 13. 15. 27. 55. 63. 64. 68.

$$M \ddot{S} - Pt \ddot{N} (Au \ddot{N}, C \ddot{N}) = A; \quad E = A$$

$$E = (M \cdot O \cdot SO_3) - (NO_3 \cdot O).$$

Da nach Lenz und Saweljew $\text{Pt} \ddot{\text{N}} = 0$, so hat man

$$\text{Au} \ddot{\text{N}} = \text{C} \ddot{\text{N}} = 0, \quad \text{II.}$$

$$M\ddot{S} = (M.O.SO_3) - (NO_4.O) \dots\dots\dots III.$$

8. 10. 12. 14.

$$\text{Pt} \ddot{\text{N}} (\text{Au} \ddot{\text{N}}, \text{C} \ddot{\text{N}}) - \text{M} \ddot{\text{S}} = \Lambda; \text{E} = \Lambda + \text{PtO} + \text{MH}$$

$$E = - (H, O) - \varphi(Pt) - \varphi_1(M),$$

woraus :

[illegible]

$$-M\ddot{S} = -(M \cdot O \cdot SO_3) + (NO_3 \cdot O), \quad \dots \quad V.$$

3.

$$\text{Pt}\ddot{\text{S}}-\text{M}\ddot{\text{S}}=\text{A}; \quad \text{E}=\text{A}+\text{PtO}+\text{MH}$$

$$E = - (H, O) - q(\text{Pt}) - q_1(M)$$

$$\text{Pt}\ddot{\text{S}}-\text{M}\ddot{\text{S}}=-(\text{M}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3)+(\text{NO}_3\cdot\text{O}) \quad \text{VI.}$$

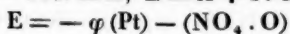
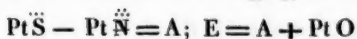
20. 21. 66. 67.

$$\text{Pt} \ddot{\text{N}} - \text{Pt} \ddot{\text{N}} (\text{Au} \ddot{\text{N}}, \text{C} \ddot{\text{N}}) = \Lambda; \text{E} = \Lambda + \text{Pt O}$$

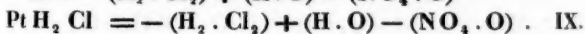
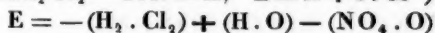
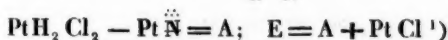
$$E = -\varphi(\text{Pt}) - \text{NO}_3 \cdot \text{O}.$$

$$\text{Pt} \ddot{\text{N}} = \text{Au} \ddot{\text{N}} = \text{C} \ddot{\text{N}} = \text{O} \quad \text{VII.}$$

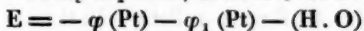
6. 9.



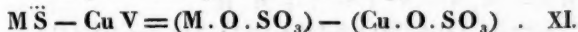
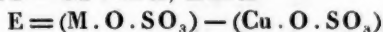
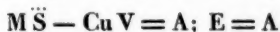
1. 5.



2.

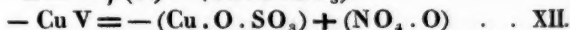
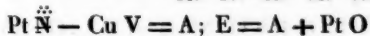


37. 38. 39. 40. 41. 42. 52. 72. 73. 74. 75.



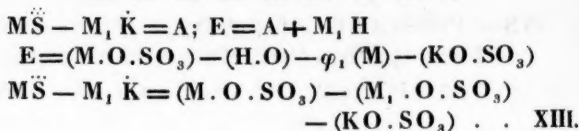
Die Versuche 72—75, bei welchen der negative Theil des Apparats aus einer Schicht Quecksilber in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gebildet war, gehören in diese letztere Kategorie, weil das Salz zersetzt wird, wie das schwefelsaure Kupferoxyd. Die HH. Lenz und Saweljew brachten diese mit Hg Ox bezeichnete Anordnung nicht in den positiven Theil ihres Apparats.

16. 17. 19. 46. 69.

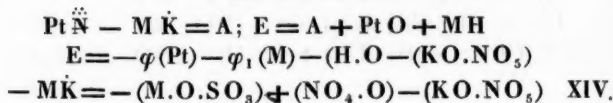


- 1) In einer Note fügen die HH. Lenz und Saweljew diesem Versuche hinzu: $\text{H}_2 \text{Cl}_2$ ist käufliche concentrirte Salzsäure, daß $\text{Pt Cl} = 0$, werden wir später sehen. — Ich habe in der Abhandlung keine Anzeige gefunden, auf welche Weise man zu diesem Resultat gekommen ist.

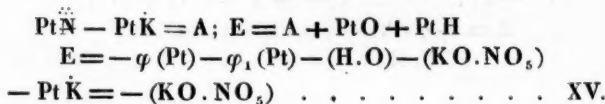
45. 48. 49. 50. 51. 53. 57. 58. 65.



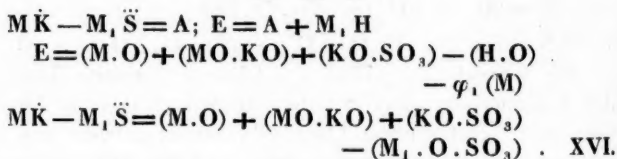
30. 32. 33. 34.



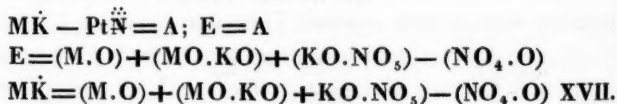
4. 23.



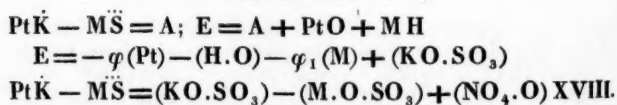
54. 61. 62.



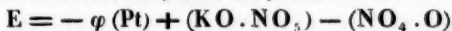
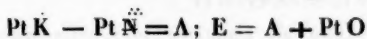
18. 31. 56.



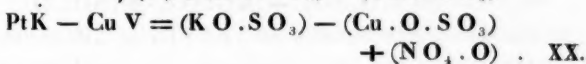
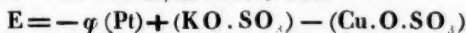
26. 28. 29. 71.



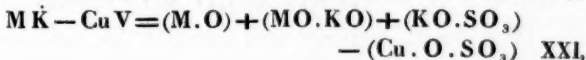
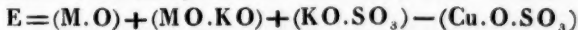
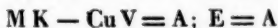
22. 24



25. 70.

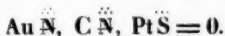


43 44. 47.

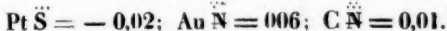


Damit der Werth der Anordnungen immer derselbe sey, darf zwischen diesen Gleichungen keine Unverträglichkeit stattfinden.

Bemerken wir zuvörderst, daß die Gleichungen II, IV, VII, VIII geben



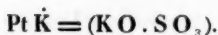
In der Taf. V von Lenz und Saweljew findet man



Die geringen Abweichungen dieser Zahlen vom Werthe 0 fallen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Die Gleichungen III und V geben für $M\ddot{S}$ (die elektromotorische Kraft der Säule $M\ddot{S} - Pt\ddot{N}$) den Werth $(M.O. SO_3) - NO_4.O$.

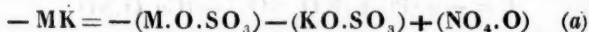
Diese Gleichung führt zu I. Die Substitution in VI gibt die Gleichung $Pt \ddot{S} = 0$. Die Summe von III und XII liefert die Gleichung XI. Substituiert man III in der Gleichung XIII, so erhält man XIV. Die Substitution von III in XVIII, und von XII in XX gibt



Diese Gleichung kann als identisch betrachtet werden mit XV und XIX, d. h. mit

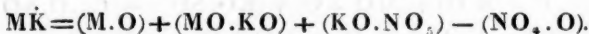
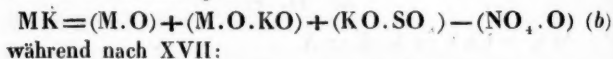


weil der geringe Unterschied dieser elektro-thermischen Aequivalente innerhalb der Beobachtungsfehler fällt. Dasselbe gilt von XIV und von der Gleichung



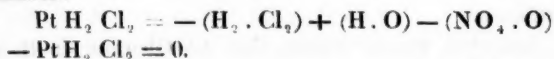
welche man durch Substitution von III und XIII erhält.

Die Summe von III und XVI, so wie der Unterschied von XII und XXI giebt:



Diese beiden letzteren sind innerhalb der Genauigkeit der Beobachtungen auch identisch.

Es bleibt nur noch die Gleichungen IX und X zu verifiziren:



Aus diesen letzten Gleichungen, sowie aus (a) und (b) geht hervor, dafs es nur die Anordnungen $\text{M} \dot{\text{K}}$ und $\text{Pt H}_2 \text{ Cl}_2$ sind, deren elektromotorische Kräfte nach ihren Formeln einen verschiedenen Werth darbieten müssen, je nachdem sie in den positiven oder negativen Theil des elektrolytischen Apparats gebracht werden. Diese Ungleichheit mufs sich in den von HH. Lenz und Saweljew erhaltenen Werthen durch eine beträchtliche Abweichung der berechneten von den beobachteten Zahlen kundgeben.

Was die Gleichungen (a) und (b) betrifft, so findet man, dafs nur zwei Anordnungen $\text{M} \dot{\text{K}}$ als positiver und negativer Theil angewandt worden sind, nämlich $\text{Cu } \dot{\text{K}}$ (Kupfer-Kali), welches positiv ist in 47, und negativ in 32, 45, 48, 49, 50 und 51 ist, und $\text{Zn } \dot{\text{K}}$ (Zink-Kali), welches in 18,

31, 43, 44, 54, 56, 61 und 62 positiv und in 30 und 53 negativ ist.

Nun erkennt man bei der Anordnung Cu K bald, daß die von der Theorie angezeigte Nichtübereinstimmung sich nicht zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen darbieten kann. Denn in dem einzigen Versuch 47, wo Cu K als positiver Theil in den Apparat eintritt, haben die HH. Lenz und Saweljew eine Sauerstoffgas-Entwicklung beobachtet. Ihren Ansichten gemäß, müßte man also die beobachtete elektromotorische Kraft der Polarisation Cu O berichten. Wirklich war es dieser Versuch, wie sie in einer Note bemerken, aus welchem sie diesen Werth von Cu O ableiteten, und offenbar war dieß nur dadurch möglich, daß sie für Cu K einen bekannten Werth substituirten. Dieser wurde aus anderen Versuchen abgeleitet, in welchen diese Anordnung als negativer Theil angewandt wurde. Weit entfernt eine bedeutende Abweichung darzubieten, muß also die beobachtete elektromotorische Kraft nothwendig genau zusammenfallen mit dem berechneten Werth, weil sie nicht zur Berechnung von Cu K gedient hat, sondern zu der einer anderen Unbekannten, die in keine andere Gleichung eingeht.

Für die Anordnung Zn K haben wir S. 407 in Lenzschen Einheiten erhalten

$$(\text{Zn O} \cdot \text{SO}) = 1,11$$

$$(\text{Zn O} \cdot \text{KO}) = 0,75.$$

Der Unterschied der Werthe von Zn K, wenn es successive in dem positiven und negativen Theil des Apparats angewandt wird, ist also 0,36. Die Versuche 18, 31, 43, 44, 54, 56, 61, 62 müssen also für Zn K einen Werth geben, der um 0,36 Einheiten kleiner ist als der, welcher aus den Versuchen 30 und 53 hervorgeht.

Die Berechnung dieses Werthes mittelst der Taf. III und IV von Lenz und Saweljew, in welchen die zu eliminirenden Werthe der elektromotorischen Kräfte und Polarisationen aufgeführt sind, giebt:

$$18. \quad \text{Zn } \ddot{\text{K}} = 5,58$$

$$31. \quad \text{„} \quad 5,49$$

$$43. \quad \text{„} \quad 5,50$$

$$44. \quad \text{„} \quad 5,59$$

$$54. \quad \text{„} \quad 5,54$$

$$56. \quad \text{„} \quad 5,57$$

$$61. \quad \text{„} \quad 5,41$$

$$62. \quad \text{„} \quad 5,47$$

$$\text{Im Mittel } 5,52.$$

Die Abweichungen dieser Zahlen von dem Mittelwerth sind ziemlich gering. Dagegen scheinen die beiden Versuche, in denen Zn $\ddot{\text{K}}$ als negative Anordnung angewandt ist, die ungenauesten von allen in der Reihe zu seyn. Berechnet man diese Werthe wie vorhin, so findet man:

$$30. \quad \text{Zn } \ddot{\text{K}} = - 5,19$$

$$53. \quad \text{Zn } \ddot{\text{K}} = - 6,02.$$

Diese Zahlen, die jedenfalls gleich seyn müßten, weichen so sehr von einander ab, daß sie nicht zur Verificirung eines Unterschiedes von 0,36 Einheiten, den sie mit der Zahl 5,52 darbieten müßten, dienlich seyn können. Höchstens könnte man der Bemerkung einigen Werth beilegen, daß wirklich, wie es die Theorie anzeigt, das Mittel 5,60 höher ist als irgend eine der Zahlen in der vorhergehenden Reihe.

Es bleibt uns nur noch die Anordnung Pt H, Cl₂ zu untersuchen, welche, in der positiven Zelle angebracht, giebt:

$$\text{Pt H}_2 \text{ Cl}_2 = - (\text{H}_2 \text{ Cl}_2) + (\text{H} \cdot \text{O}) - (\text{NO}_2 \cdot \text{O})$$

und in der negativen:

$$- \text{Pt H}, \text{ Cl}_2 = 0$$

Diese Anordnung wurde von den HH. Lenz und Saweljew drei Mal angewandt, nämlich:

$$1. \quad \text{Pt H}_2 \text{ Cl}_2 - \text{Pt } \ddot{\text{N}} = - 0,24$$

$$5. \quad \text{Pt H}_2 \text{ Cl}_2 - \text{Pt } \ddot{\text{N}} = - 0,26$$

$$2. \quad \text{Pt } \ddot{\text{N}} - \text{Pt H}_2 \text{ Cl}_2 = - 5,30$$

Berechnet man $\text{Pt H}_2 \text{ Cl}_2$ nach der Methode dieser Physiker, so erhält man:

$$1. \text{ Pt H}_2 \text{ Cl}_2 = -0,24$$

$$5. \text{ " " " } = -0,26$$

$$2. \text{ " " " } = -0,16.$$

In der Tafel IV von Lenz und Saweljew findet man: $-0,26$. Es scheint also, als habe ihnen nur der Versuch 5 zur Berechnung dieses Werthes gedient.

Die HH. Favre und Silbermann geben an, daß ein Grm. Wasserstoff bei der Verbindung mit Chlor 23782 Wärme-Einheiten entwickle. Das elektro-thermische Aequivalent ist also:

$$= 0,02478$$

oder in Lenz-Saweljew'schen Einheiten:

$$0,02478 \frac{2,41}{0,02468} = 2,42$$

Ebenso hat man in denselben Einheiten:

$$(\text{H} \cdot \text{O}) = 3,50.$$

Zur Berechnung der Wärme, welche sich bei Wiedervereinigung der Zersetzungsproducte der Salpetersäure entwickelt, haben wir auf S. 506 unserer früheren Abhandlung erhalten:

$$(\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) - (\text{NO}_4 \cdot \text{O}) = 1,77$$

und auf S. 500

$$(\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = 0,03157$$

oder in Lenz-Saweljew'schen Einheiten:

$$(\text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3) = 3,08.$$

Daraus ergibt sich

$$(\text{NO}_4 \cdot \text{O}) = 1,31$$

woraus

$$-(\text{H}_2 \text{ Cl}_2) + (\text{H} \cdot \text{O}) - \text{NO}_4 \cdot \text{O} = -0,23$$

Man sieht, daß dieser Werth, welcher der elektro-motorischen Kraft der Säule $\text{Pt H}_2 \text{ Cl}_2 - \text{Pt N}$ ist, ausgedrückt in elektro-thermischen Aequivalenten (Lenz'schen Einheiten) genau zusammenfällt mit dem, welchen die HH. Lenz und Saweljew in den Versuchen 1 und 5 erhalten haben.

Die Formel der Säule No. 2, $\text{Pt N} - \text{Pt H}_2 \text{Cl}_2$ ist:

$$- \varphi (\text{Pt}) - (\text{H} \cdot \text{O}) - \varphi_1 (\text{Pt})$$

Dieser Werth ist derselbe wie der des Polarisationsstromes zweier Platinplatten in Schwefelsäure. Für diesen letzteren giebt ein directer Versuch der HH. Lenz und Saweljew:

$$- 5,46$$

was wenig von $- 5,30$ abweicht. Man sieht also, daß die Versuche 1, 2, 5 vollkommen in Einklang mit der Theorie stehen, und daß durch einen merkwürdigen Zufall die Nichtübereinstimmungen, welche man erwarten mußte, innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallen.

In den Formeln auf Seite 414 bis 417 haben wir auf den Unterschied von $\varphi (\text{Pt})$ in Schwefelsäure und Kalilösung nicht Rücksicht genommen. Untersuchen wir zuletzt, wie dieser Unterschied, den wir vernachlässigten, um unsere Formeln nicht zu sehr zu verwickeln, sich in dem Resultat der Berechnungen der HH. Lenz und Saweljew zu erkennen giebt.

Wir haben S. 404 bemerkt, daß dieser Unterschied die Werthe von $(\text{KO} \cdot \text{SO}_3)$ und $(\text{KO} \cdot \text{NO}_3)$ ungleich machen muß, je nachdem sie bestimmt wurden durch Versuche, in welchen die Kalilösung sich in dem positiven oder dem negativen Theil des Apparats befindet. Es werden also die Werthe von Pt K seyn, welche bei den Versuchen im ersten Fall zu klein, und im zweiten zu groß sind. In der Tafel IV von Lenz und Saweljew findet man:

$$\text{Pt K} = 1,20$$

Diese Zahl, welche mit der von uns für die positiven Anordnungen berechneten übereinstimmt, zeigt an, daß lediglich diese letzteren von den HH. Lenz und Saweljew zur Fixirung dieses Werthes benutzt wurden. Wenn diese Zahl angewandt wird zur Berechnung der elektromotorischen Kraft der Säulen, in welchen Pt K als negative Anordnung angewandt ist, so muß man also einen negati-

ven Werth finden, gröfser als der durch den Versuch gegebene. Berechnet man nun mittelst der Tafeln den Versuch 23, so findet man:

| | Beobachtung | Rechnung |
|--------------------------------|----------------|----------|
| $Pt\ddot{N} - Pt\dot{K} \dots$ | $- 7,31 \dots$ | $- 7,36$ |

Dieses Resultat scheint das Gegentheil von dem, was man erwarten mußte, anzudeuten; allein man muß erwägen, daß man in dieser letzten Berechnung die elektromotorische Kraft der Glieder

$$- Pt\dot{K} - PtO - PtH$$

vergleicht, und daß man in den Tafeln findet:

$$PtO = 2,49$$

$$PtH = 3,67$$

woraus folgt

$$PtO + PtH = 6,16,$$

während ein directer Versuch die weit geringere Zahl 5,46 ergeben hat. Man sieht, daß die HH. Lenz und Saweljew einen anderen Werth für diese Polarisation angenommen haben, und daß nur die Beobachtungen 2, 4 und 23 ihn liefern konnten. Bei diesen beiden letzten haben sie zur Berechnung von PtH den Werth von $Pt\dot{K}$ substituiren müssen, so daß der Unterschied des absoluten Werths von $+ Pt\dot{K}$ und mit $- Pt\dot{K}$ versteckt ist in dem neuen Werth von PtH . Deshalb verräth sich der Mißklang zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen nur in dem Versuche 2

$$Pt\ddot{N} - PtH_2Cl_2$$

Um die elektromotorische Kraft dieser Säule zu berechnen, haben die HH. Lenz und Saweljew für PtO und PtH die zu große Zahl 6,16 angenommen, welche den Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Zahlen bis zu 0,60 Einheiten erhebt (dem größten von allen in ihrer Tafel), obgleich der Fehler, wie wir vorhin bemerkten, nur 0,16 Einheiten beträgt.

Schliessen wir, dafs das Gesetz der elektromotorischen Kräfte, wie es von den HH. Lenz und Saweljew aufgestellt ist, und wenn man wie sie die Polarisationsströme berechnet, in der grofsen Mehrheit von Fällen mit den Formeln für die elektro-thermischen Aequivalente der elektromotorischen Kräfte verträglich ist, und sich in diesen Fällen aus diesen Formeln durch eine einfache Addition und Subtraction ableiten läfst. In den Fällen, wo das Gesetz der elektromotorischen Kräfte nach der Theorie mangelhaft ist, geben die Versuche der HH. Lenz und Saweljew die daraus entspringende Abweichung zwischen Rechnung und Versuch auf die evidenteste Weise zu erkennen und ermangeln niemals die mechanische Theorie der Elektrolyse zu bestätigen.

Leiden, im September 1858.

IV. Ueber das Schwefelniob; von Heinr. Rose.

Wie das Schwefeltantal kann auch das Schwefelniob nach verschiedenen Methoden dargestellt werden. Da aber die Niobsäure leichter als die Tantalsäure reducirbar ist, so kann sie nicht nur durch Schwefelkohlenstoff, sondern auch schon durch Schwefelwasserstoff in die Schwefelverbindung verwandelt werden, was bei der Tantalsäure nicht gelingt.

- 1) Schwefelniob durch Behandlung der Niobsäure mittelst Schwefelkohlenstoffs erhalten.

Schon bei der ersten Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfs auf die glühende Niobsäure färbt sich dieselbe dunkelgrau, und es findet dann auch sogleich eine Abscheidung von Schwefel statt, die während der ganzen Operation sich zeigt. Wenn die Säure indessen fast gänzlich in

Schwefelmetall verwandelt worden ist, wird die Abscheidung des Schwefels schwächer und hört endlich ganz auf. Wenn aber die Zersetzung beendet, das Ganze erkaltet ist und man das Gewicht der Schwefelverbindung genommen hat, so zeigt sich wiederum eine geringe Abscheidung von Schwefel, wenn man von Neuem die Verbindung in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt. Diefs rührt aber nur davon her, dafs es nicht möglich ist, durch diesen alle atmosphärische Luft aufs vollkommenste auszutreiben, ehe man das Schwefelniob von Neuem zu erhitzen anfängt.

Wegen der leichteren Reducirbarkeit der Niobsäure gelingt es, dieselbe schon in Apparaten aus schwer schmelzbarem Glase in die Schwefelverbindung umzuwandeln, und der oben beschriebene Versuch, der nur angestellt wurde um zu sehen, ob beim Rothglühen Schwefel bei der Erzeugung des Schwefelniobs abgeschieden wird, geschah in denselben. Besser aber ist es, ein Weissglühen bei der Darstellung anzuwenden und die Operation in einem Porcellanrohre vorzunehmen, das man in einem gut ziehenden Windofen erhitzt. Man schiebt ein Porcellanschiff mit der Niobsäure in das Rohr.

Das erhaltene Schwefelniob schillert zwar etwas ins grünliche, ist aber beim Reiben in einem Agatmörser vollkommen schwarz, wodurch es sich wesentlich von dem Schwefeltantal unterscheidet. Beim Reiben nimmt es metallischen Glanz an. Es leitet die Elektrizität.

I. 1,950 Grm. Niobsäure in einer Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase so lange mit Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt, bis das Gewicht des erhaltenen Schwefelmetalls sich nicht mehr verändert, gaben 2,108 Grm. Schwefelniob.

II. 3,040 Grm. Niobsäure in einer Porcellanröhre in der Weissglühhitze mit Schwefelkohlenstoffdampf behandelt, gaben 3,314 Grm. Schwefelniob. Der Dampf des Schwefelkohlenstoffs wurde auf die Weise in das Porcellanrohr geleitet, dafs ein Strom von trockenem Wasserstoffgas durch den Schwefelkohlenstoff geleitet wurde, welcher so

viel Dampf davon verflüchtigte, als nöthig war, um die Niobsäure zu zersetzen.

Im ersten Versuche haben 100 Th. Niobsäure 108,00 Th., im zweiten 109,01 Th. Schwefelniob gegeben.

Bei der Darstellung des Schwefelniobs im Porcellanschiff konnte man deutlich, beim Herausziehen derselben, im Porcellanrohr einen geringen unwägbaren schwarzen Anflug bemerken. Dieser rührt nicht davon her, daß das Schwefelniob bei sehr hoher Temperatur etwas flüchtig ist, oder daß eine kleine Menge des Schwefelmetalls durch den Strom des Wasserstoffgases und des Schwefelkohlenstoffs fortgerissen wurde, den man nur langsam durch das Rohr leitete, sondern er bestand in etwas Kohle, welche durch die Einwirkung des Wasserstoffs bei einer sehr hohen Temperatur sich aus dem Schwefelkohlenstoff ausgeschieden hatte. Es konnte in der That auch die Bildung von etwas Schwefelwasserstoffgas bemerkt werden.

Beim Glühen des erhaltenen Schwefelniobs beim Zutritt der Luft konnte man deutlich einen geringen weissen Rauch bemerken, der während des Röstens aufstieg. Um die Entstehung desselben möglichst zu vermeiden, muß anfangs eine sehr geringe Hitze angewandt werden. Er besteht nicht, oder nur zum Theil aus Schwefeldampf. Man bemerkt ihn beim Rösten ähnlicher Schwefelmetalle, wie z. B. beim Schwefelzinn, das durch die Löthrohrflamme erhitzt, einen weissen Beschlag auf der Kohle giebt. Da das Schwefelniob und das Schwefelzinn ebenso wenig flüchtig sind, wie die Niobsäure und das Zinnoxid, so muß der Rauch wahrscheinlich von Verbindungen der metallischen Säuren mit Schwefelsäure herrühren. Er ist indessen außerordentlich unbedeutend, wenn man anfangs sehr vorsichtig das Schwefelmetall nur schwach erhitzt und kann, wie wir weiter unten sehen werden, dann oft ganz vermieden werden.

Aus diesem Grunde aber erhielt man häufig einen kleinen Verlust an Niobsäure, wenn man das erhaltene Schwefelniob durch Erhitzen beim Zutritt der Luft wieder in Niobsäure verwandelte. Als die 3,314 Grm. Schwefelniob

von
säure
wied
3,02
Verl
währ
Proc
erha

gese
men
felv
auch
dad
mitt
dig
Nio

nac
ben
ind
nio
Die
hab

2N
od
de

von dem zweiten Versuche, welche aus 3.040 Grm. Niobsäure erhalten worden waren, durchs Glühen an der Luft wiederum in Niobsäure verwandelt wurden, konnten nur 3,028 Grm. daraus erhalten werden. Es hatte also ein Verlust von 0,4 Proc. statt gefunden, der von dem oben erwähnten Umstand herrührt.

Nimmt man in der Niobsäure einen Gehalt von 24,68 Proc. Sauerstoff an, so war das in den beiden Versuchen erhaltene Schwefelniob folgendermaßen zusammengesetzt:

| | I | II. |
|----------|--------------|---------------|
| Niob . | 69,69 | 69,10 |
| Schwefel | 30,31 | 30,90 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Ich habe schon bei dem Schwefeltantal auseinander-gesetzt, daß dasselbe nicht der Tantalsäure analog zusammen-gesetzt ist, und weniger Schwefel enthält, als eine Schwefelverbindung die der Säure entspricht. Dasselbe findet auch beim Schwefelniob statt. Es wird dies auch schon dadurch bewiesen, daß bei der Bereitung desselben ver-mittelt Schwefelkohlenstoffs in mäßiger Rothgluth bestän-dig Schwefel frei wird, was erst dann aufhört, wenn die Niobsäure sich vollständig in Schwefelniob verwandelt hat.

Ogleich beim zweiten Versuch eine kleine Fehlerquelle nachgewiesen werden kann, so weicht das Resultat desselben nicht sehr von dem des ersten Versuchs ab. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, daß das erhaltene Schwefel-niob eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen sey. Die möglichen Verbindungen des Niobs mit dem Schwefel haben der Berechnung nach folgende Zusammensetzung:

| | Nb + 2S. | 2Nb + 3S. | Nb + S. |
|----------|--------------|--------------|---------------|
| Niob . | 60,41 | 67,05 | 75,32 |
| Schwefel | 39,59 | 32,95 | 24,68 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Das erhaltene Schwefelniob hat weniger Schwefel als $2\text{Nb} + 3\text{S}$ und konnte daher eine Verbindung von $4\text{Nb} + 5\text{S}$, oder vielmehr $\text{Nb}^2\text{S}^3 + 2\text{NbS}$ seyn, welche im Hun-dert zusammengesetzt ist aus:

| | |
|------------|----------------|
| Niob . . . | 70,94 |
| Schwefel . | 29,56 |
| | <u>100,00.</u> |

Wenn man indessen bedenkt, daß beim Rothglühen und noch mehr beim Weißglühen sich nur eine niedrige Schwefelungsstufe des Niobs bilden mußte, die aber während des sehr allmählichen Erkalten in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf wieder Schwefel aufnehmen konnte, so ist es nicht wahrscheinlich, daß sich eine Verbindung nach einfachen bestimmten Verhältnissen habe bilden können.

Da mir die Untersuchung des Schwefelniobs, aus später anzuführenden Gründen, von einer großen theoretischen Wichtigkeit erschien, so wurde die Darstellung und die Untersuchung noch mehrmals wiederholt, besonders auch, weil ich später die Bemerkung gemacht hatte, daß die Umwandlung der Niobsäure in Schwefelniob vermittelst des Schwefelkohlenstoffs besser gelingt, wenn letzterer nicht durch einen Strom von trockenem Wasserstoffgas sondern durch Kohlensäuregas über die glühende Niobsäure geleitet wird und diese in demselben erkaltet. Es zeigt sich dann nicht der schwarze Anflug von Kohle.

Zu den folgenden zwei Versuchen wurde Niobsäure genommen, welche aus dem Chloride bereitet worden war. Die beiden Mengen der Säure waren aber von verschiedenen Bereitungen.

I. 3,333 Grm. Niobsäure gaben durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff beim Weißglühen 3,675 Grm. Schwefelniob und diese durch Rösten wiederum 3,303 Grm. Niobsäure.

II. 1,929 Grm. Niobsäure gaben 2,126 Grm. Schwefelniob, welche durchs Rösten sich (ohne Verlust) in 1,929 Grm. Niobsäure verwandelten.

100 Th. Niobsäure hatten also beim ersten Versuche 110,26 Th. und beim zweiten Versuche 110,21 Th. Schwefelniob gegeben.

Die beiden Mengen von erhaltenem Schwefelniob haben folgende Zusammensetzung:

| | I. | II. |
|----------|--------------|---------------|
| Niob . | 68,33 | 68,30 |
| Schwefel | 31,67 | 31,70 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Sie enthielten also nur etwas weniger Schwefel als der Verbindung $\text{Nb}^{\text{v}} \text{S}^3$ entspricht, obgleich doch während des langsamen Erkaltes Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff hätte aufgenommen werden können.

Ich habe mich indessen noch nicht mit diesen Versuchen begnügt, sondern noch eine Reihe von anderen angestellt, bei denen besonders auch auf die Dichtigkeit der durch das Rösten erhaltenen Säuren Rücksicht genommen wurde.

Die zu diesen Versuchen angewandte Niobsäure war aus einem sehr reinen Chloride dargestellt worden und von deutlich krystallinischem Ansehen. Sie hatte das spezifische Gewicht 6,175. Sie wurde drei Stunden einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff ausgesetzt, welcher durch Kohlen-säuregas über dieselbe beim starken Weißglühen geleitet wurde, worauf das Ganze sehr allmählich in derselben Atmosphäre erkaltete. Das erhaltene Schwefelniob erschien deutlich krystallinisch, was fast schon mit bloßen Augen wahrgenommen werden konnte. Es zeigte diese krystallinische Beschaffenheit besonders nur in dem Theile des Porcellanschiffchens, welches den einströmenden Gasen zunächst lag. Die Farbe des Schwefelmetalls war schwarz, es schillerte jedoch mit einem gelbgrünen Glanze.

3,650 Grm. der Niobsäure gaben 3,999 Grm. Schwefelniob, und diess durchs Rösten wiederum 3,626 Grm. Niobsäure. Der Verlust der durchs Rösten entstand betrug also 0,66 Proc. Die Dichtigkeit der erhaltenen Säure war aber nur 6,0405, also geringer, als die der angewandten.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Schwefelniobs ist:

| | |
|----------|---------------|
| Niob | 68,92 |
| Schwefel | 31,08 |
| | <hr/> 100,00, |

also übereinstimmend wie in früheren Versuchen.

Diese durch Rösten erhaltene Niobsäure wurde wiederum drei Stunden hindurch bei Weifsglühhitze dem Schwefelkohlenstoffdampf ausgesetzt, der durch Kohlensäuregas über die metallische Säure geleitet wurde. Als aber nach dieser Zeit die Rothglühhitze eintrat, wurde mit dem Zuleiten des Schwefelkohlenstoffs eingehalten und nur reines Kohlensäuregas über die nach und nach sich erkältende Säure geführt. Das erhaltene Schwefelmetall hatte eine gelblich grüne Farbe.

3,274 Grm. der Niobsäure (von der Dichtigkeit 6,040) gaben 3,518 Grm. Schwefelniob und dies durch Rösten 3,236 Grm. Niobsäure. Der Verlust war diesmal also bedeutender als gewöhnlich und betrug 1,16 Proc. Das spezifische Gewicht der durchs Rösten erhaltenen Säure war 5,683; die Dichtigkeit hatte sich also diesmal sehr bedeutend verringert.

Das erhaltene Schwefelniob hatte die Zusammensetzung:

| | |
|----------|---------------|
| Niob | 70,10 |
| Schwefel | 29,90 |
| | <hr/> 100,00. |

Die erhaltene Säure wurde nochmals beim Weifsglühlen 2 Stunden hindurch mit Schwefelkohlenstoffdampf, der durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurde, behandelt, dann mit Kohlensäure allein; der Strom derselben wurde beim Erkalten immer schwächer und hörte endlich ganz auf, so daß sehr allmählich nach und nach atmosphärische Luft in das Porcellanrohr treten konnte. Das Rösten des erzeugten Schwefelniobs geschah so auf die langsamste Weise und es wurde ein Verlust dabei vermieden. 3,210 Grm. der Niobsäure (von der Dichtigkeit 3,683) wogen nach diesem allmählichen Rösten 3,209 Grm. Die erhaltene Säure hatte ein noch etwas geringeres spezifisches Gewicht; sie zeigte die Dichtigkeit 5,680.

3,209 Grm. dieser durch Rösten erhaltenen Niobsäure

wurden in einer kleinen Glaskugel beim dunklen Rothglühen zwei Stunden hindurch in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlensäuregas erhitzt. Die Säure war dadurch offenbar nur zum Theil in Schwefelniob verwandelt worden; durch den Apparat wurde darauf, während die Glaskugel fortwährend schwach erhitzt wurde, erst Kohlensäuregas und dann atmosphärische Luft geleitet. Dadurch wurde fast eben so viel Niobsäure wieder erhalten, wie zum Versuche angewandt worden war, nämlich 3,210 Grm. Es ergibt sich aus diesem, dem vorhergehenden und dem folgenden Versuche, daß wenn Niobsäure in Schwefelniob verwandelt wird, durch Rösten aus demselben genau ebenso viel Niobsäure wieder erhalten wird, als zu seiner Bereitung angewandt worden war. — Die Dichtigkeit der Säure war aber dadurch, daß die Operation bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wurde, bedeutend erhöht worden; sie war 5,869.

Die erhaltene Säure wurde noch zu einem letzten Versuche angewandt. Sie wurde in einer Glaskugel sechs Stunden hindurch einem starken Rothglühen ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdampf mit Kohlensäuregas und dann endlich atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet wurden. 3,184 Grm. der Säure gaben genau wiederum 3,184 Grm., das specifische Gewicht der Säure aber hatte sich etwas vermindert; es war 5,732.

2) *Schwefelniob durch Behandlung des Niobchlorids vermittelt Schwefelwasserstoff erhalten.*

Das Niobchlorid wurde auf dieselbe Weise vermittelt Schwefelwasserstoffgases zersetzt, wie dies ausführlich bei der Darstellung des Schwefeltantals angegeben worden ist ¹⁾.

Das Niobchlorid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Schwefelwasserstoffgas angegriffen, wodurch es sich vom Tantalchlorid unterscheidet, das nur nach sehr langer Einwirkung sehr schwach dadurch zersetzt wird. Aber auch beim Niobchlorid geht die Zersetzung erst leicht von statten, wenn es erwärmt wird. Das erzeugte Schwefelniob

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 587.

bleibt ganz in der Röhre, in welcher sich das angewandte Chlorid befand, und es wird fast nichts davon ausgetrieben, wie dies bei der Darstellung des Schwefeltantals aus dem Tantalchlorid der Fall ist. Deshalb kann man sich bei der Erzeugung des Schwefelniobs auf diese Weise leicht von der Abscheidung von Schwefel überzeugen, welche nicht füglich der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases durch die Hitze zugeschrieben werden konnte, da dieselbe bei dieser Operation nicht dazu hinreichend stark angewandt wurde.

Bei dieser Zersetzung zeigt sich wie bei der des Tantalchlorids keine Spur von Wasser.

Die Operation wurde immer so lange fortgesetzt, bis keine Entwicklung von Chlorwasserstoffgas mehr wahrzunehmen war. Das Schwefelniob erkaltete in dem Strome von Schwefelwasserstoffgas.

Das erhaltene Schwefelmetall war von rein schwarzer Farbe und von dichter Beschaffenheit. Durchs Reiben im Agatnörser blieb die Farbe rein schwarz. Es liefs sich sehr gut vom Glase trennen.

Nach einer Bereitung wurde das erhaltene Schwefelniob in eine Kugelhöhre gebracht, und von Neuem in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Es entwickelte sich keine Spur von Chlorwasserstoffgas, aber eine sehr kleine Menge von Schwefel. Dessen ungeachtet hatte sich das Gewicht des Schwefelmetalls, als nach dem gänzlichen Erkalten ein Strom von trockner Luft durch den Apparat geleitet worden war, nicht verändert.

Das Schwefelniob von zwei ganz verschiedenen Bereitungen wurde zuerst auf die Weise untersucht, dafs es durchs Glühen beim Zutritt der Luft in Niobsäure verwandelt wurde.

Wird dieses Schwefelniob bei 100° C. erhitzt, so verändert es sich auch nach 3 Stunden nicht am Gewicht. Bei 160° ist es schwarz, hat aber um einige Milligramme am Gewicht zugenommen. Selbst bei 230° ist es noch schwarz, hat aber um 5 Proc. am Gewicht zugenommen, und giebt

dann einen Rauch von Schwefel. Bei 250° vermehrt sich derselbe bedeutend, und beim Oeffnen des Tiegels entzündet sich der Schwefel. Beim ferneren Glühen, wenn das Schwefelniob sich in Niobsäure verwandelt hat, nimmt das Gewicht ab.

Bei dem einen Versuch gaben 0,911 Grm. des Schwefelniobs 0,800 Grm. Niobsäure.

In einem zweiten Versuche wurden aus 0,409 Schwefelniob 0,360 Grm. Niobsäure erhalten.

Die hiernach berechnete Zusammensetzung des Schwefelniobs ist folgende:

| | I. | II. |
|----------|--------------|---------------|
| Niob | 66,15 | 66,26 |
| Schwefel | 33,85 | 33,74 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00. |

Das aus dem Chlorniob dargestellte Schwefelniob hat also einen größeren Schwefelgehalt, als das durch Schwefelkohlenstoff erzeugte, offenbar weil bei seiner Bereitung eine geringere Hitze angewandt zu werden braucht. Die Zusammensetzung nähert sich der von $2\text{Nb} + 3\text{S}$. Aber aus Gründen, die später entwickelt werden sollen, können wir uns diese Schwefelverbindung nicht auf diese Weise zusammengesetzt denken, sondern müssen annehmen, daß sie wahrscheinlich die Zusammensetzung $\text{Nb S}^2 + \text{Nb S}$ habe.

Das Schwefelniob wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorgas gar nicht angegriffen, wodurch es sich wesentlich von dem aus Tantalchlorid dargestellten Schwefeltantal unterscheidet. Auch wenn länger als 12 Stunden das Chlorgas darüber geleitet wird, so behält es vollkommen seine schwarze Farbe, obgleich es sich durch Condensation des Chlorgases etwas erwärmt. Beim schwachen Erhitzen verwandelt sich aber die Oberfläche des Schwefelniobs in eine dunkelgelbe wollige Masse von einer Verbindung von Niobchlorid und Chlorschwefel, die beim stärkeren Erhitzen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmilzt und dann sublimirt. Wird die gelbe Masse verflüchtigt,

so kommt das unzersetzte Schwefelniob mit schwarzer Farbe zum Vorschein. Nach beendeter Zersetzung blieb nur eine höchst geringe Menge von Niobsäure von weißer Farbe zurück, welche offenbar im Schwefelmetall nicht präexistirte, sondern durch etwas atmosphärische Luft im Chlorgase entstanden seyn kann.

Das gelbe Sublimat wurde in eine Vorlage mit Wasser getrieben, die mit einer zweiten in Verbindung stand. Die Flüssigkeit wurde so lange einer gelinden Wärme ausgesetzt, bis sie nicht mehr nach freiem Chlorgas roch, wodurch sich die Niobsäure abgeschieden hatte. Das Ganze wurde filtrirt, und als die Niobsäure aufs Filtrum gebracht worden, das unter dem Trichter stehende Glas gewechselt, und die Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlen-saurem Natron übergossen und damit ausgewaschen. Dadurch wird etwas Niobsäure gelöst, aber die Entfernung der Schwefelsäure aus der Niobsäure geht so leicht und schnell von statten, daß nach einem halbstündigen Auswaschen mit der sehr verdünnten Lösung des kohlen-sauren Natrons alle Schwefelsäure aus der Niobsäure entfernt ist. Uebergießt man dann die auf dem Filtrum befindliche Niob-säure einige Male mit reinem Wasser und prüft das Wasch-wasser vermittelst Chlorbaryums, so erhält man keine Spur einer Reaction auf Schwefelsäure.

Die durchs Auswaschen mit kohlen-saurem Natron erhaltene Flüssigkeit enthält etwas Niobsäure und Schwefel-säure; sie wurde durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, bis zur Abscheidung der Niobsäure erhitzt und dann filtrirt. Die mit kohlen-saurem Natron ausgewaschene Niob-säure wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis zum Kochen mit derselben erhitzt, aufs Filtrum gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen. Auch die von der Niobsäure zuerst filtrirte Flüssigkeit wurde, um zu sehen, ob sie Niobsäure enthielt, mit kohlen-saurem Natron übersättigt, und zur Trockniß eingedampft. Der Rückstand löste sich aber vollständig in Wasser auf, ohne eine Spur von Niobsäure ungelöst zu lassen. Sämmtliche von

der Niobsäure abfiltrirte Flüssigkeiten wurden vereinigt, und aus ihnen die Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryums gefällt.

0,745 Grm. Schwefelniob gaben auf diese Weise behandelt 0,652 Grm. Niobsäure und 1,673 Grm. schwefelsaure Baryterde. Diefs ist im Hundert

| | |
|----------|--------------|
| Niob | 66,04 |
| Schwefel | 30,87 |
| | <hr/> 96,91. |

Während die Analyse die richtige Menge des Niobs gegeben hatte, war beim Schwefel ein Verlust von 3 Proc. Wenn derselbe auch sehr bedeutend ist, so muß man bedenken, daß es schwer oder unmöglich ist, wahrzunehmen, ob der Schwefel durch Chlorgas in einer Flüssigkeit, die zugleich eine bedeutende Menge einer unlöslichen Substanz suspendirt enthält, vollständig zu Schwefelsäure oxydirt sey. Der Zweck der Analyse des Schwefelniobs, auf diese Weise angestellt, sollte aber nur der seyn, eine Controle für die auf andere Weise gefundene Zusammensetzung zu erhalten, und dieser wurde erreicht.

Es wurde noch eine zweite Analyse des Schwefelniobs und zwar vermittelst einer Mischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure angestellt. Das Schwefelniob wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon angegriffen, und auch beim Erhitzen verändert es sich sehr wenig, wenn die Chlorwasserstoffsäure nicht sehr concentrirt angewandt wird; aber auch dann geht die Oxydation so langsam von statten, daß bei stets wiederholten Zusätzen von chlorsaurem Kali ein Erhitzen bis zum Kochen von zwei Tagen erfordert war, um eine nur kleine Menge des Schwefelmetalls zu oxydiren. Selbst nach dieser Zeit war die ausgeschiedene Niobsäure nicht rein weiß, sondern etwas graulich von etwas unzersetztem Schwefelniob.

Die saure Flüssigkeit wurde nach Uebersättigung mit kohlensaurem Natron bis zur Trocknifs abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, die ungelöste Niobsäure abfiltrirt, zuerst mit einer verdünnten Lösung von kohlen-

saurem Natron, und dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser durch Chlorbaryum und Chlorwasserstoffsäure keine Schwefelsäure mehr entdeckt werden konnte, was in kurzer Zeit erreicht war. Die filtrirte Flüssigkeit wurde darauf durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, die dabei sich ausscheidende sehr geringe Menge von Niobsäure abgeschieden, und dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Die mit kohlensaurem Natron ausgewaschene Niobsäure wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, durchs Erhitzen abgeschieden, zu der vorher erhaltenen hinzugefügt und mit heissem Wasser ausgewaschen.

Es wurden auf diese Weise aus 0,630 Grm. Schwefelniob 0,565 Grm. Niobsäure und 1,104 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten. Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

| | |
|----------|--------|
| Niob | 67,46 |
| Schwefel | 30,63 |
| | 98,09. |

Auch bei dieser Analyse ist die Menge des Schwefels aus den oben angeführten Gründen zu gering ausgefallen; die Menge des Niobs aber noch etwas gröfser als bei den früheren Versuchen, wohl durch die grofse Menge des Kalisalzes, das hinzugefügt werden mufste.

3) *Schwefelniob durch Behandlung der Niobsäure vermittlest Schwefelwasserstoff erhalten.*

Während man aus der Tantalsäure vermittlest des Schwefelwasserstoffgases bei erhöhter Temperatur nicht Schwefeltantal erhalten kann, gelingt dies bei der Niobsäure, indessen doch schwer vollkommen. Bei starkem Rothglühen bildet sich, wenn das Gas über die Niobsäure geleitet wird, Schwefel und Wasser, aber es wurde zuerst, ehe letzteres sich zeigte, der Schwefel bemerkt, der also, zum Theil gewifs, durch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases bei erhöhter Temperatur sich ausgeschieden hatte. Wegen dieser Ausscheidung des Schwefels konnte die Menge des gebildeten Wassers nicht richtig bestimmt werden.

Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis kein Wasser bei starkem Rothglühen sich mehr zeigte. Es wurde ein ganz schwarzes Schwefelniob erhalten.

1,099 Grm. des auf diese Weise erhaltenen Schwefelniobs gaben durchs Glühen beim Zutritt der Luft, wobei sie mit Schwefelflamme brannten, 1,060 Grm. Niobsäure. War das erhaltene Schwefelniob frei von Niobsäure, was übrigens nicht wahrscheinlich ist, so bestand es im Hundert aus:

| | |
|----------|---------------|
| Niob | 72,61 |
| Schwefel | 27,39 |
| | <hr/> 100,00. |

4) *Schwefelniob durch Behandlung des niobsauren Natrons vermittelt Schwefelwasserstoff erhalten.*

Wird das niobsaure Natron beim Rothglühen mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so wird die Säure im Salze nur sehr unvollkommen in Schwefelniob verwandelt. Da dasselbe kein Sulphid ist, so verbindet es sich mit dem entstehenden Schwefelnatrium nicht zu einem Schwefelsalze. Das Natron des Salzes bildet Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, das durch Wasser ausgewaschen werden kann, wobei das Schwefelniob zurückbleibt, welches aber noch sehr viel niobsaures Natron enthält, das durchs Glühen ganz unlöslich geworden und sich in ein saures in Wasser unlösliches Salz umgewandelt hatte. Der Rückstand ist nur bräunlich. Während der Operation hat sich nicht viel freier Schwefel abgeschieden, weil überhaupt nur wenig Schwefelniob sich erzeugt hat.

V. *Die Meteoriten und die Kometen nach ihren gegenseitigen Beziehungen; vom Freiherrn von Reichenbach.*

VI.

Der schöne Komet, dessen Anwesenheit uns jüngst erfreute, gab reichlichen Anlaß zu Nachforschungen über die Natur seiner Beschaffenheiten, und dieß streift so nahe an das Wesen der Meteoriten heran, daß es für den, dem eine Meteoritensammlung vor Augen liegt, unmöglich wird, die nahen Wechselbeziehungen zwischen beiden zu übersehen, und noch weniger, sie zu übergehen. Unglücklicher Weise giebt es nur wenige Menschen, die in der günstigen Lage sind, über eine größere Anzahl von Meteoriten mit Bequemlichkeit verfügen zu können; gerade darin finde ich denn für mich eine Art von Beruf, über die Beziehungen, die zwischen Meteoriten und Kometen sich herausstellen, einige öffentliche Worte zu wagen.

Bekannt ist, daß die Kometen, sowohl der Kern als der Schweif, durchsichtig sind. Ebenso weiß Jedermann, daß das Licht ungebrochen durch jeden Kometen hindurchgeht, seine Substanz also weder luftförmig, noch tropfbarflüssig seyn kann. Man hat ferner ausgemittelt, daß ihr Licht polarisirt zu uns gelangt, folglich kein eigenes, sondern entlehntes und zwar für uns von der Sonne erborgtes ist. Wir wissen dann, daß die Kometen keine Phasen haben, daß sie keine Störungen bewirken und endlich haben wir uns überzeugt, daß der Donati'sche Komet, wie alle seine vorangegangenen Brüder, weder an Umriß, noch an innerer Gestaltung sich gleich bleibt, sondern jeden Tag, nach Piazzi fast jede Stunde, in mehr oder minder veränderten Zustände sich uns darstellt. Dazu kommt noch, daß man nicht nur das specifische Gewicht aller Kometen überaus gering gefunden, sondern daß auch ihr absolutes bisweilen

so schwach ist, daß man sehr kleine Kometen sammt ihrem Schweif beiläufig kaum auf acht Pfunde berechnet hat (v. Littrow V.).

Die Astronomen sagen uns, alles dieses berechtige mit einiger Sicherheit zu den Schlüssen, daß

- 1) der Kometenschweif nothwendig bestehen müsse aus einem Schwarme überaus kleiner, aber fester Partikelchen, also Körnchen;
- 2) daß jedes einzelne Körnchen von jedem anderen in weitem Abstände sich befinden müsse, und zwar in so großem, daß die Lichtstrahlen zwischen ihnen mit Leichtigkeit durchgehen können;
- 3) daß sich diese Körnchen, im Raume schwebend, frei bewegen und dem Einflusse äußerer und innerer Agentien ungehindert nachgeben, sofort sich unter einander anhäufen, verdichten oder ausdehnen können; daß der Kern des Kometen, wo einer vorhanden ist, nichts anderes als eine solche Anhäufung von aus Partikelchen bestehender lockerer Substanz sey.

Wir haben also, um es in zwei Worte zu fassen, an den Kometen einen *lockeren, durchsichtigen, beleuchteten, freibeweglichen Schwarm kleiner fester Körnchen, schwebend im leeren Weltraume*. Aehnliches kennen wir bisjetzt im Universum nichts. Sollte sich in der Natur, die überall vermittelt, nichts vorfinden, das sich daran anreihete? Schauen wir uns in ihren weiten reichen Gefilden um, ob wir nichts darin gewahren, das Analogien darbietet, an deren Fäden wir tiefer in diese Gegenstände einzudringen vermöchten.

Da begegnen wir dann einer Erscheinung, die nicht weniger aus des Himmels Tiefen her stammt, als die Kometen, und die ganz nahe an sie angränzt; dieß sind eine andere Art kleiner Irrsterne die minder selten und minder glänzend als die großen Kometen, fast täglich einen Sendling auf unsere Erde abfertigen, ich meine die Meteoriten. So wie sie als Steinmassen oder Eisenklumpen bei uns auftreten, sieht man ihnen freilich auf den ersten Blick wenig Aehnlichkeit mit der Prachterscheinung der Kometen an. Die

letzteren kommen ja nicht zur Erde, und die ersteren bringen keine Schweife mit; allein anders zeigt sich das Verhalten, wenn man die Meteoriten einer genaueren wissenschaftlichen Prüfung unterzieht. Dann gewahrt man bald, daß ihre nichts weniger als einfache mechanische und chemische Zusammensetzung eine Menge Gesichtspunkte darbietet, reich an gewichtigem Stoffe in mannichfaltigen naturwissenschaftlichen Richtungen. Ein Meteorit ist zuvörderst ein kosmologischer Gegenstand, so fern die Frage auf seine allgemeine Bedeutung gerichtet wird; dann ist er ein astronomischer, so fern er aus den Wohnsitzen der Gestirne hervorbricht; er ist ein physikalischer, wenn nach seiner ersten Bildungsweise gefragt wird; es ist ein geologischer, in sofern er an der Ausbildung des Erdballs theilnimmt, er ist ein mineralogischer, wenn nach den constituirenden Steinarten gefragt wird; er ist ein chemischer, in sofern von seinem Elementarbestande die Rede ist; er ist ein meteorologischer, in sofern er in der Nähe und innerhalb der Substanz der Atmosphäre auffallende Erscheinungen erzeugt; er ist ein krystallographischer, indem er ganz eigenthümliche Aggregationsgesetze verräth, die man an keinem tellurischen Gebilde wiederfindet; er ist ein mechanischer wann es seine eigenthümlich complicirte Zusammenfügung gilt; von der Nahrung die er der Ontologie und in weiteren Beziehungen der Metaphysik überhaupt giebt, schweige ich hier, aber ich hoffe zu allem dem noch einen Standpunkt weiterer Bedeutungen zu gewinnen, die dieses vielumfassende Phänomen auszeichnen.

Versuchen wir nun eine specielle Betrachtung der Meteoriten in Absicht auf die Beziehungen, die sich zwischen ihnen und den Kometen der Beobachtung darbieten. Wenden wir uns zunächst an den bekannten Meteoriten von *Siena*. Schon im Sommer 1794 fiel dort ein Regen vieler kleiner Steine vom Himmel, dem in Deutschland und Frankreich niemand Glauben schenken wollte; Laplace selbst zählte ihn elf Jahre später noch öffentlich in der Akademie unter die Fabeln. Beschauen wir einige gebrochene oder

zerschnittene und angeschliffene Stücke davon in meiner Sammlung. In eine dichte, erdige, weifsliche Grundmasse sehen wir zahlreiche *Kügelchen*, eingebettet, als wären Schrote hineingeschossen worden. Sie sind dunkel olivgrün, hart und manche sind zerbrochen oder durchgeschliffen und polirt; sie besitzen krystallinisches Gefüge; schimmernder Blätterdurchgang ist deutlich; ihre Gröfse geht von der eines Vanillekörnchens, durch die eines Mohnkornes, sofort eines Stecknadelkopfes bis zu der eines Hirsekorns. Nehmen wir den Steinmeteoriten von *Benares* in Ostindien; ich habe drei Exemplare davon. Auch hier ist die Grundmasse eine weifsliche, erdige Substanz, die sich mit dem Nagel abbröseln läfst. Sie ist gedrängt erfüllt von zahllosen grünlich-grauen Kügelchen von Staubfeinheit, durch alle Abstufungen der Gröfse hindurch bis zu der einer kleinen Erbse. Der Meteorit von *Blansko* besitzt graue Grundmasse, und darin schwärzlichgraue Kügelchen scharf begränzt eingelagert. Der von *Weston* enthält in weifsem und in grauem Grunde dunkelgraue Kügelchen. Der Stein von *Bremervörde* zeigt in aschgrauem Grunde die schönsten abgerundeten dunkelgrauen Kügelchen, neben diesen zahlreiche hellgraue, endlich eine reichliche Anzahl ganz weifser. Auf jeder Bruchfläche dieses Steines findet man concave, halbkugelförmige Schalen, welche die Lagerstätten herausgefallener Kügelchen ausmachen, die häufig nur lose eingefügt sind. Der Luftstein von *Tabor* hat Kügelchen gleich dem von *Blansko*. Die Aërolithen von *Grüneberg*, *Smolensk*, *Wessely*, *Eichstädt*, *Slobodka*, *Lontalax*, *Milena*, *Nanjemoy*, *Jonzac*, *Parma*, tragen alle mehr oder weniger deutlich oder undeutlich eingeschlossene Kügelchen. *Seres* hat in dunkeltem Grunde meist weifsliche Kügelchen. *Capland* hat in schwarzem Grunde feine graue, und *Renazzo* in schwarzer Masse zahlreiche gut ausgebildete weisse Kügelchen. Am klarsten ausgeprägt finden sich die Kügelchen in dem schönen grofsen Meteoriten von *Borkut*, dessen ich erst jüngst theilhaftig geworden bin. Alle seine Bruchflächen sind dicht besäet mit dunkelgrauen Kügelchen von mikroskopischer

Gröfse aufsteigend bis zu der eines Hirsekorns. Der ganze gegen fünf Pfund schwere Stein besteht sichtlich, seinem vorwaltenden Gemengtheile nach, aus nichts als aus lauter gröfseren bis zu Staube herabsteigenden wohlausgebildeten Kügelchen; ich habe viele davon, welche sich leicht ablösen liefsen, ausgesondert und aufgesammelt. Was sind die schönen Meteoriten von *Atakama*, *Sachsen*, *Bitburg* und die *Pallas'sche* Masse anderes, als besser ausgebildete Olivinkügelchen, in eine Grundmasse von Nickeleisen eingelagert? Kügelchen, wie Bohnen grofs, trifft man im Meteoriten von *Hainholz* an; ja dieser merkwürdigste und lehrreichste aller Aërolithen enthält Eisenkugeln von Haselnufsgröfse. Aber nicht blos Steinmeteoriten, sondern auch Eisenmeteoriten giebt es, deren manche eine ähnliche Zusammensetzung besitzen; so habe ich die Eisenmasse von *Zacatecas* ganz zerlegt in lauter Eisenkugeln von Wallnufsgröfse, die fest an einander geheftet sind, sich aber von einander sondern lassen. Innerhalb dieser Eisenkugeln finden sich dann wieder kleine Schwefeleisenkügelchen von Hanfsamengröfse zahlreich eingeschlossen.

Sieht man diese Kügelchen nicht gleich beim ersten Blick auf dem Bruche eines Steines, so findet man sie oftmals auf dem Schlicke und der polirten Bruchfläche. Manchmal sind sie so klein, dafs man sie mit der Lupe suchen mufs. Bisweilen stecken sie in der Grundmasse so fest, dafs sie beim Bruche entzweigen, und in jeder Hälfte des zerschlagenen Steines eine Halbkugel davon zurückbleibt. Häufiger dagegen liegen sie so lose, dafs sie beim Theilen eines Steines herausfallen, und gesammelt werden können; doch mufs man dabei auf seiner Hut seyn, denn sie rollen auf einem glatten Tische gerne fort und gehen verloren.

Zerbricht man ein solches Steinkügelchen, so zeigt es krystallinisch-blätteriges Gefüge, bricht scharfkantig und besitzt schimmernden Glanz. Die weifsen haben häufig maten Bruch. Die Chemie weist nach, dafs sie ein Talksilikat sind und hat ihren Bestand vielfach für übereinkommend mit unserem tellurischen Olivine, dann mit dem Augite,

Anorthite und Feldspathe erklärt. Die gelben durchsichtigen Steinantheile in *Pallas* und *Atakama* sind mehrentheils vollendet ausgebildete Krystalle mit entsprechenden Aufsenflächen aus dem rhombischen Systeme, und längst schon von Mohs für reinen Olivin erklärt worden.

Man kann mit begründeter Wahrscheinlichkeit sagen, dafs die meisten Steinmeteoriten einem grofsen Theile ihres Bestandes nach aus solchen Kügelchen oder ihren feinen Trümmern bestehen, indem die mehrsten vorwaltend aus Talkerdesilikat im Verhältnisse des Olivins, = $Mg^3 Si$, zusammengesetzt sind.

Manchmal sind die Kügelchen unrein und enthalten noch kleinere Körperchen eingesprengt, z. B. selbst wieder mikroskopisch kleine Kügelchen oder Eisenpünktchen, wie bei *Hainholz*; oder es findet sich, dafs dunkle Kügelchen einen weissen erdigen Kern haben, um den sie herum krystallisirten: so habe ich es bei *Tabor* und *Slobodka* ausgezeichnet schön gefunden; endlich Schwefelkieskügelchen in Eisenkugeln, wie oben von *Zacatecas* schon gesagt.

Somit haben wir an den Meteoriten, sowohl Stein- als Eisenmeteoriten, und zwar bei der gröfseren Mehrzahl derselben, ein *Aggregat von fertig ausgebildeten Kügelchen*, die in manchen Stein- und Eisenmassen so überhand nehmen, dafs sie allein fast den ganzen Meteoriten ausmachen. Sie sind oft so schön rund, wie abgedrechselt, bisweilen auch unrund, hie und da selbst noch mehr oder weniger eckig, und liegen nicht selten so lose im Gestein, dafs sie von selbst aus ihrem Lager sich auslösen und dann herausfallen, eine leere glatte Kugelschale hinterlassend; diefs namentlich habe ich an *Bremervörde*, *Borkut*, *Siena* und *Benares* gefunden.

Ein jedes solches Kügelchen aber ist einzeln genommen eine Bildung für sich, ein abgesondertes krystallisiertes Individuum. Es hat seine eigene Entstehungsgeschichte, und besitzt sein Daseyn für sich. Wir finden es in einen Stein eingeschlossen, aber es existirt als Fremdling darin. Als dieser Stein gemacht wurde, war es schon früher vor-

handen, von älterem Daseyn als der neuentstehende Stein und wurde fertig darin aufgenommen. Es diente als Baustein zum Meteoriten, in welchem wir es antreffen, als früheren, längst vorrätigen Stoff dazu. Ein jedes Kügelchen war früher ein ganzer und selbständiger, wenn gleich winziger Meteorit. Jetzt erscheint er als aufgenommener kleiner älterer, eingeschlossen in einen größeren jüngeren Meteoriten: als *ein Meteorit in einem Meteoriten*, wie eine Muschel in Kalkstein. Zwischen dem Zeitpunkte, wo das Kügelchen entstand, und der Periode, in welcher der Meteorstein sich bildete, dessen einen Bestandtheil es jetzt ausmacht, können Millionen Jahre gelegen seyn.

Nehmen wir nun einen Augenblick die Physik in Anspruch, uns noch einen Schritt weiter zurückzutragen und uns Auskunft über die Entstehung dieser Kügelchen zu geben, uns ihre primitive Geschichte zu lehren. Alles was sich krystallisirt darstellt, ist ein Gebilde, dessen Atome, oder Moleculé sich nach gewissen ihnen inwohnenden Gesetzen polarisch geordnet haben. Um sich so ordnen zu können, mußten sie sich bewegen, und mußten Freiheit haben, diesen Gesetzen folgen zu können, d. h. die die Kügelchen bildenden Atome mußten irgendwie suspendirt seyn. Das Wo ist nun nirgend anders als in den unendlichen Welträumen, aus denen sie daher kommen. Und das Wie, die Form dieser Suspension, kann keine andere, als die Gasform gewesen seyn, da eine andere dort nicht denkbar ist. Denn daß sie ursprünglich eine feste gewesen wäre, ist unmöglich, weil sie so keine Krystallisation hätten bilden können, und daß sie aus einer tropfbaren Flüssigkeit auskrystallisirt seyn sollten ist ungereimt, weil wir dazu uns einbilden müßten, das Ende der Welt sey mit Meer umflossen. Es bleibt also, weil wir keine andere mehr haben, nur die Gasform. Die Elemente der Meteoritenkügelchen, dieser urältesten Erscheinung der festen Materie, müssen also in ihrem primitiven Zustande gasförmig gewesen seyn, und jedes Kügelchen für sich ist ein Embryo der greifbaren Welt.

Nehme ich einen Meteoriten, wie den *Borkut*, in die Hand, so halte ich in ihr alsogleich Millionen solcher krystallinischer Kügelchen. Das ist aber erst ein kleiner Stein von wenigen Pfunden; wir haben in den Steinregen von *Stanern*, von *L'Aigle*, von *Macao* hundert und tausendmal mehr Steinmasse vom Himmel niederstürzen sehen. Milliarden, Billiarden solcher Kügelchen finden sich also da und dort in den Welträumen zusammen. Biot fand, daß bei *L'Aigle* allein über 3000 Steine vom Himmel fielen. Um diefs zu verstehen, müssen wir zurückgehen auf die Hergänge bei jeder anderen Krystallisation, wie wir sie in unseren chemischen Werkstätten täglich vor uns sehen. Irgend eine wässerige oder luftförmige Flüssigkeit, die mit einer krystallisirbaren Substanz gesättigt ist, setzt diese nicht auf Einen Punkt ab, sondern sie wählt sich eine große Anzahl Fixpunkte, und befestigt an jedem einzeln selbständige Krystalle. Diefs geschieht bei uns in kleinem Raume. Denken wir uns nun einen Raum von Millionen Meilen Durchmesser, so groß etwa wie ein Kometenschweif einnimmt, erfüllt mit Materie, die sie daraus niederschlagen und auszukrystallisiren bestrebt ist; so wird sie ihr Aggregationsgeschäft nicht an Einem oder wenigen Orten vollbringen können, die Materie müßte zu dem Ende Millionen von Meilen nach einem solchen Punkte hinwandern, wozu kein Grund vorhanden ist. Sie wird also viele, sehr viele, Milliarden schwebender Punkte ergreifen müssen, und in der Anziehungssphäre der ersten Moleküle, zu denen sich einige Atome zusammengethan haben, das vorrätliche Material anziehen und von ihm angezogen werden, aufsaugen, wie man sagt, und so werden ebenso viele Milliarden kleiner Krystalle sich bilden, die nicht bedeutend größer mehr werden können, als sie gleich anfänglich wurden, denn der Stoff um sie her ist gleichzeitig vergeben und absorbiert worden an und von allen benachbarten Krystallen. So hat sich also nach bekannten Gesetzen eine unendliche Anzahl kleiner Krystalle in einem mächtig großen Raume bilden müssen, die alle in einem Abstände von einander sich befanden, der

dem Raume entsprach, den die von ihnen aufgesaugten gasförmigen Atome einnahmen. Das Ganze sämmtlich dieser suspensirten Krystalle würde man nun einen Nebelfleck nennen; und wenn dieses ungeheure Heer kleiner Individuen sich in gleicher Richtung in Bewegung setzte, so hießes es ein *Schwarm*. Und dieß ist es denn, wohin uns hier regelrechte Folgerung aus physikalischen Gesetzen führt. Was wir also an unsern Meteoriten sehen und worin wir sie zerlegen können: die kleinen Kryställchen und krystallinischen Kügelchen, dem können wir consequent nachgehen bis zu seiner ersten Entstehung. Aus dem Material, das uns diese Steine darbieten, sind wir berechtigt zurückzuschließen auf ihren früheren Zustand als Schwärme, als welche sie im Weltall freies Daseyn besaßen.

Was und welche Kraft dann das Heer in *Bewegung setzte* und alle seinen kleinen Individuen den Impuls zum Laufe durch das Weltgebäude oder doch durch unser Sonnensystem gab, wie andere Gestirne, das kann weiter nicht in Frage kommen. Für uns genügt hier, zu sehen, daß außer den Kometen und Kometenschweiften noch andere Schwärme im Sternengebäude möglich, und wahrscheinlich sind, ja nothwendig als vorhanden erschlossen werden müssen. Da muß es nun mehr als auffallend erscheinen, daß diese Schwärme, soweit sie Meteoriten angehen, alle Eigenschaften besitzen, welche wir an den Kometen und ihren Schweiften wahrnehmen. Sie sind wie diese, aus kleinen festen Körperchen bestehend, die kein Eigenlicht haben; sie sind bei hinlänglicher Ausbreitung und weiterem Abstände von einander durchgängig für das Licht; sie brechen es nicht, aber sie polarisiren es, wenn es von einem anderen Sterne auf sie trifft, etwa von der Sonne; sie lassen keine Phasen zu, weil das fremde Licht den losen Schwarm überall durchdringt; sie sind nach außen und nach innen verschiebbar und jedem äußern Impulse nachgebend, daher jeden Tag veränderlich an Gestalt, und bei großer innerer Ausdehnung im Ganzen von geringem specifischen Gewichte. Eine dichtere stellenweise Aggregation kann aus der ungleichen Verthei-

lung der verschiedenen Grundstoffe und dem Walten ihrer Kräfte hervorgehen und so die Erscheinung von einem oder mehreren Kernen erzeugen.

Wir finden also *in der Beschaffenheit und den davon abgeleiteten Entwicklungsgänge der Meteoriten ganz auffallende Analogien für die Erscheinungen, die uns die Kometen darbieten*. Und wenn es uns sichtlich gelingt, sie aus der Natur des vorliegenden Gegenstandes mehr und mehr zu vervielfachen, so betreten wir den Weg der Induction. Auf diesem werden wir bald dahin gelangen, beide große Erscheinungen der Identification nahe zu bringen. Ein Kometenkern und ein Kometenschweif, wie ihn die Wirklichkeit darbietet und soweit die Untersuchung reicht, zeigt sich in nichts mehr verschieden von einem Meteoritenkugelschwarm, wie er apriorisch erschlossen und hypothetisch zugelassen werden muß.

Man könnte einwerfen, ein Komet sey eine viel zu große und ein Meteorit eine viel zu kleine Erscheinung als daß eine Uebereinstimmung von ihnen zulässig wäre. Dieser Unterschied ist aber nur scheinbar und leicht aufzuheben. Wir kennen Kometen, die so klein sind, daß man sie mit den stärksten Fernröhren kaum erreicht. Wir besitzen aber Meteoriten, die so groß sind wie Pferde, wie Häuser, ja wie kleine Hügel. Einige der ersteren liegen in Mexico, in Brasilien, in Buenos-Ayres; wie letztere sind einige am oberen Senegal vorhanden. Ohne Zweifel giebt es auch noch größere, welche etwa den Umfang der kleinsten Asteroiden erreichen. Und es ist noch nicht entschieden, ob nicht ganze Berge auf dem Erdboden liegen, die wir für Gegenstände der Geognosie halten, welche aber zerfallene mächtige Meteoriten sind. So eben erhalten wir z. B. Nachricht über Nordamerika, daß die Neger oberhalb Liberia Bergwerke in einem Gesteine anlegen, das reichlich Gedickeisen enthalten soll. Muster von diesem Erze waren nach Boston gekommen, und wenn nicht alles trügt, so kann dieß Bergwerk in nichts anderem, als in einem ungeheueren Meteorsteine angelegt worden seyn, den die dortigen un-

wissenden Leute vom festen Erdboden nicht zu unterscheiden wissen. Alles am Himmel ist ja nur eine Reihenfolge von Gröfsen, vom Molekel bis zum Fixsterne. Die Kleinheit unserer täglich fallenden Meteorsteine und die scheinbare Gröfse des Donati'schen Kometen geben also keinen Grund zum Bedenken.

Vergleicht man Kometen und Meteoriten, den Zahlen nach, die wir kennen und weiter muthmafsen, so spricht schon Lalande von 700 bekannten Kometen; Herschel bezeichnet ihre Zahl zu mehreren Tausenden, Brandes erwähnt vieler Tausende. Seit damals ist eine grofse Menge neuer Kometen beobachtet worden. Die bei Tage passierenden gehen ohne unser Mitwissen vorüber. Unzählige mögen so klein seyn, dafs sie gar nicht wahrgenommen werden. Und es mag wohl seyn, dafs ein Heer von 100,000 Kometen unsere Sonne umschweift. Vergleichen wir damit die Meteoriten, so ist berechnet worden, dafs täglich ein und anderer niedergeht, und meine eigenen Berechnungen ergeben deren weit mehr mit vieler Wahrscheinlichkeit. Es müssen also auch die Meteoriten wenigstens in der Zahl von einigen Hunderttausenden innerhalb des Sonnensystems kreisen. Diese Zahlen, wenn auch nur approximativ, sind einander nicht unangemessen, und die Anzahl der Kometen steht nicht aufser Verhältnifs mit der muthmafslichen Anzahl der Meteoriten.

Wollte man einwenden, dafs es Kometen auch ohne Schweif gebe, so würde dem entgegenzusetzen seyn, dafs es auch Meteoriten ohne Kügelchen giebt, nämlich manche Eisenmeteoriten, und zwar alle diejenigen, welche theils eine krystallisirte, theils eine krystallinische Metallmasse ausmachen. Zu ersteren gehören *Elbogen, Bemdego, Lenarto, Sevier, Coke-County, Carthago, Madoc, Putnam, Texas, Ruff, Durango, Burlingtou, Schwetz* und viele andere; zu letzteren *Clairborne, Senegal, Cap, Hauptmannsdorf, Arica* u. s. w.

Mit einigem Anschein von Gewicht könnte man mir entgegenhalten, dafs die Meteoritensubstanz im Zustande

eines
rihel
veru
zen
von
darg
diese
ben
artig
luftle
ter z
auf
dabe
Einw
und
Lena

F
nen.
stand
perch
blofs
den
ich h
nicht
von
schon
mehr
sen.
That
trägt
komu
gen
er sic
nebe
Kome
gegen
mit

Pog

eines Kometen die Hitze beim Durchgange durch das Perihel nicht vertragen würde, welche die Sonnennähe ihr verursachte, und dafs da alles zu Schlacke zusammenschmelzen müßte. Allein dieß wäre ungeachtet seines Anscheins von Triftigkeit nicht haltbar; denn schon Flaugergues hat dargethan, dafs die Vorstellung, die man sich von der Gröfse dieser Hitze in der Sonnennähe macht, bei weitem übertrieben ist. Die Abkühlung einer so überaus lockeren staubartigen Masse von unter sich weit abstehenden Körperchen in luftleerem, funfzig negative Grade am Centesimalthermometer zählendem Raume fand er so grofs, dafs die Hitze kaum auf die des siedenden Wassers steigen kann. Man findet daher auch im Innern der Meteoriten keine Merkmale von Einwirkung grofser Hitze, man sieht Schwefeleisenkrystalle und Graphite mitten im Eisen liegen, wie in *Bohumilz*, *Lenarto*, *Coke-County* u. s. w.

Es giebt aber Kometen mit zwei, ja mit mehreren Kernen. Dieß ist recht leicht möglich. Es ist ohne allen Anstand denkbar, dafs in einem Schwarm von kleinen Körperchen, die sich zu verdichten auf dem Wege sind, nicht blofs ein, sondern mehrere Agglomerationspunkte sich bilden und so mehrere Kerne entstehen. In der That habe ich bei genauer Prüfung vieler Meteorsteine gefunden, dafs nicht alle Theilstücke eines Meteorsteinregens Bruchstücke von einer einzigen Steinmasse seyn können, sondern dafs, schon ohne erst in der Atmosphäre vorgegangenen Bruch, mehrere Steine in unserer Erdnähe angekommen seyn müssen. So namentlich besitze ich einen *Benares*, der in der That alle Kennzeichen eines unversehrten Steines an sich trägt und folglich mit anderen ganzen Steinen gleichen Herkommens gemeinschaftlich in den Welträumen umhergegangen seyn muß. In dem Kugelchenschwarm, aus welchem er sich herausgebildet hat, mußten also mehrere solche Steine nebeneinander bestanden haben, das heifst im Sinne der Kometen, es müssen mehrere Kerne zugleich im Schweife gegenwärtig gewesen seyn. Ganz der gleiche Fall findet mit *Siena* statt, wo unter den gefallenem vielen kleinen

Steinchen sichtlich mehrere unzerbrochen in ihrer Urgestalt vorkommen. Auch die Eisenmeteoriten von *Toluca* zählen hierher. Kometenschweife und Meteoritenpartikelschwärme unterscheiden sich hierin auf keine Weise, beide haben doppelte und mehrfache Kerne.

Man hat mir vorgehalten, daß wir bereits mit unserem gesammten Erdballe durch einen Kometenschweif durchgegangen seyen und nichts davon bemerkt haben. Wenn dieser aus concreten Körperchen, etwa Kügelchen, bestanden haben würde, müßten wir davon wohl derb betroffen worden seyn. Diefs ist ein großes Mißkennen der Thatumstände. Die Durchsichtigkeit der Kometenschweife ist so groß, daß die festen Partikelchen, aus denen er besteht, nur sehr klein und weit auseinander abstehend gedacht werden dürfen. Hr. Mädler nennt sie »höchst feine staubförmig zerstreute Theilchen; die Dichtigkeit eines Kometen im Ganzen müsse viele Millionenmal geringer seyn, als die unserer verdünntesten Luft.« Ein Kometenschweif kann also solchen Staub und Kügelchen nur in der Weise besitzen, daß ein Kernchen von dem andern zehn, fünfzig, oder gar hundert und mehr Schritte entfernt gedacht werden muß. Gesetzt nun, wir passiren durch einen solchen Schweif und alle hundert Schritte fällt ein Stäubchen, ein Mohnkorn, ein Sandkörnchen nieder, und diß für jeden Ort in Zwischenzeiten von Stunden und Tagen, wer wird das bemerken? und wenn es unter Tausenden Einer bemerkt, daß auf ihn ein Sandkörnchen gefallen, wohin wird er dabei denken? Etwa an eine Störung im Sonnensystem? — Kein Mensch wird derlei gewahren, vielweniger darauf achten.

Auch die große Verschiedenheit, die unter den Kometen beobachtet wird, könnte der vermeintlichen Gleichartigkeit der Meteoriten entgegengehalten werden. Allerdings sind diese immer nur Steine und Eisen, für den ungetübten Beschauer ein bißchen dunkler oder heller, woran wenig liegen könnte. Aber mit nichten! Die Meteoriten sind vielmehr von einer reinen Steinmasse beginnend bis zu einer reinen Metallmasse fortschreitend so ungemein verschieden

unte
nich
ande
ihne
mete
glau
gen
ande
Die
Mete
sten
hierk
Syst
bildu
Kenn
von
ren
ande
alle
noch
kame
rung
sen
nähe
klein
ande
in d
bilde
sich
folge
mein
gen
allge
Wel
so f
gesch

unter sich nach Form, Gröfse und Bestand, dafs bis jetzt nicht ein Einziger von 150, die wir ungefähr haben, dem andern vollkommen gleicht, und der Unterschied unter ihnen mindestens eben so grofs ist als der unter den Kometen.

Durch alles dieses bin ich zu der Ansicht gelangt und glaube ihre Mittheilung nicht ohne einige Begründung wagen zu dürfen, dafs die Kometen und die Meteoriten nichts anderes, als eine und dieselbe Erscheinung seyn möchten. Die Kometen erscheinen dann als in der Bildung begriffene Meteoriten. Scheut man sich nicht davor, bis zu dem ersten Anfange aller Dinge zurückzugehen, so kann man sich hierbei an die bekannte Laplace'sche Theorie, an sein *Système du Monde* anschliessen und ihm hier weitere Ausbildung geben. Seine Nebelmassen können wir, in der Kenntnifs von der Natur der Grundstoffe um die Ausbeute von 70 Jahren vorgeschritten, nunmehr füglich als im leeren Raume zerstreute Atome betrachten, wovon jedes vom andern in beträchtlicher Entfernung abstand. Da ihnen alle die Kräfte und Neigungen innewohnten, die sie uns noch heute überall zeigen, Schwere, Affinität, Dualism, so kamen langsam Zeiten heran, welche die Bande ihrer Isolirung lockerten, und, nach Laplace, die Stoffe den Impulsen dieser Kräfte allmählich überliessen. Ihnen nachgebend näherten und vereinigten sie sich; es entstanden die ersten kleinen zahllosen Gebilde, und diese konnten wohl nichts anderes seyn, als kleine und kleinste Krystalle, wie wir sie in den Meteoritenkugeln zu Gesichte bekommen. Sie bildeten sich in der Weise, wie wir noch täglich den Schnee sich bilden sehen. Und wie seine Flocken, der Schwere folgend, als ein Schwarm von kleinen Partikelchen eine gemeinsame Strömung dem Erdboden zu einschlagen, so schlugen jene Kryställchen, irgend einem ersten Stofse und der allgemeinen Gravitation nachgebend, einen Zug durch das Weltgebäude ein, wie wir ihn jetzt an den Kometen und so fort an allen Weltkörpern, uns selbst dabei nicht ausgeschlossen, stündlich vor Augen sehen. Sie traten haufen-

weise als ungeheure Schwärme in Bewegung und als solche nennen wir sie, wo wir ihnen im Sonnensysteme begegnen, Kometen. Innerhalb dieser Irrsterne gewahren wir Verdichtungskerne und schliessen daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit, dafs der innere Zustand kein stabiler, sondern ein im Verdichtungsgeschäfte fortfahrender sey; dafs der Kern auf Kosten des Schweifes zunehme und ihn vielleicht nach und nach ganz absorbire, der Komet somit sich endlich ganz consolidire. Hier machen wir allerdings einen Sprung im Schliessen. Allein da kommen uns die Meteoriten zu Hülfe. Sie erscheinen plötzlich als fertige feste Körper aus dem Weltraume her auf der Erde. Wir prüfen sie und finden sie ganz voll von Kügelchen, also als ein Verdichtungsprodukt von unzähligen Körperchen, wie wir sie uns in den Kometen zu denken genöthigt sind. Ja noch mehr, wir finden in ihnen eine Menge kleinerer und gröfserer Krystalle, im Meteoriten von *Richmond*, von *Juvenas* u. a. m., so ausgebildet, dafs ihre Seiten und deren Winkel mit dem Goniometer mefsbar werden, in dem von *Hainholz* so grofs, dafs wir den Zollstab daran anlegen, im *Pallas* so schön und vollendet, dafs wir aus der Krystallform das Mineral zu bestimmen im Stande sind. Und wo wir keine Kügelchen, zuletzt keine Steinsubstanz mehr vor uns haben, da beginnen die schönen krystallinischen Eisenmassen, wie *Lenarto*, *Burlington*, *Toluca*, *Agram*, *Bohumilz*, *Caryfort*, *Elbogen*, *Seeläsgen*, *Ruff*, *Schwetz* u. s. w. Alles ist also aus der Hand der Krystallisation hervorgegangen, und wie wir in Kügelchen und Kryställchen äufserst kleine Bildungen dieser Kraft haben, welche der Substanz der Kometenschweife entsprechen, so besitzen wir an den grofsen Eisenmassen die Analogie für die Kerne und schweiflosen Kometen; wir besitzen endlich an diesen Massen die thatsächlichen Beweise der Verdichtung und Aggregation früherer selbstständiger kleiner Gebilde, und erfahren aus ihnen, dafs unsere Vermuthungen über die Möglichkeit weiterer Condensation schwarmförmiger, präformirter, für sich ausgebildeter fertiger Körpercher nicht weiter ein Gedanke

und
sie
So
Kor
ten
bet
ein
wir
der
seh
ein
Stu
ein
lich
zu
ten
wir
Nat

ser
rein
gele
satio
nur
dafs
trag
terst
teori
wen
geor
die
unru
eine
gen,
lich,
wäre
Doro

und Muthmaßung, sondern ein apodiktisches Urtheil, daß sie mit einem Worte eine wissenschaftliche Thatsache sind. So finden wir uns denn unabweislich dahin getrieben, die Kometen mit ihren Schweifen als Baumaterial für Meteoriten anzusehen, ihr Geschäft in der Welt als Bauarbeit zu betrachten und ihr endliches Erzeugniß als den Aufbau eines Meteoriten zu erkennen. Ein Meteorit ist aber, wie wir wissen, nichts anderes als ein kleiner Planet, der wieder nichts anderes zur Bestimmung hat, als, wie wir täglich sehen, mit einem größeren Planeten sich endlich zu vereinigen und das Verdichtungsgeschäft der Welt um eine Stufe weiter vorwärts zu bringen. So kommen wir also, einer Kette von vorliegenden Thatsachen folgend, auf ziemlich geradem Wege vom im Weltraume isolirten Stoffatomen zu kleinsten Krystallen, zum Kometenschweife, zum Kometenkenne, zum Meteoriten und zum Planeten, auf dem wir umherkriechen, — alles an der Hand festbegründeter Naturgesetze.

Es bleibt mir noch zu erörtern, warum denn nach dieser Theorie die Meteoriten nicht aus lauter Krystallen mit reiner Oberflächenausbildung, warum größtentheils aus Kügelchen bestehen, was nicht in der Ordnung der Krystallisationsgesetze und ihrer Ausprägung in der Natur liegt, die nur eckige und kantige Formen erzeugt; ich werde zeigen, daß dieser Umstand, weit entfernt meinen Ansichten Eintrag zu thun, vielmehr wesentlich dazu beiträgt, sie zu unterstützen. — Betrachtet man nämlich eine Reihe von Meteoriten auf dem Bruche, so sieht man bald, daß sie nichts weniger als ruhig gebildete, oder auch nur einigermaßen geordnete Körper sind, wie die meisten gewöhnlichen Steine, die wir vom Erdboden auflesen; sondern daß sie ein sehr unruhiges, verwirrtes Erzeugniß, ja meist nichts anderes als eine wahre Breccie ausmachen. Man gewahrt Quetschungen, Verdrückungen und Verwerfungen bisweilen so deutlich, als ob die Steine Abbilder von unseren Bergwerken wären; ich führe als auffallende Beispiele die Steine von *Doroninsk*, *L'Aigle*, *Ensisheim*, *Agen*, *Killeter*, *Chantonay*,

Weston, Lixna und von *Blansko* an. Manche sind voll großer grauer und weißlicher Flecke, wie *Weston, Gütersloh, Blansko*; gelblicher und brauner, wie *Mainz, Chantonay*. Alle erscheinen auf dem Bruche wie ein Trümmergestein, nicht von sehr verschiedenartigem Material, sondern meist aus größeren und kleineren Stücken von dem Meteoriten selbst. Ja man gewahrt viele, an welchen eine gewaltsame Reibung über Flächen stattgefunden hat, die bald klein, bald groß wie eine halbe Hand sind. Für sich allein wären sie ganz unerklärlich und haben bis jetzt als eine große Unbegreiflichkeit an den Meteoriten gegolten. Sie sind nicht bloß äußerlich, sondern durchziehen manche Steine innerlich nach allen Richtungen und bilden ein sprechendes Wahrzeichen von mechanischer Gewalt, die sie vielfältig erlitten haben. Wenn man einen etwas eisenhaltigen Meteorstein mit einem Steinmeißel zerhaut und der Meißel an den getrennten Flächen herabgetrieben wird, so bringt er Streifen hervor, die mit dieser Erscheinung öfters so große Aehnlichkeit haben, daß nur ein Kenner sie unterscheidet. So bei *Limerik, Lixna, L'Aigle, Tipperary, Blansko, Bishopville, Barbotan, Seres, Ensisheim, Hartford, Forsyth, Yorkshire, Tabor, Atakama* u. a. m. Es folgt hieraus, daß die Conglomeration der Meteoriten, nachdem die kleinen Partikeln bereits gebildet waren, ganz augenscheinlich nicht immer in großer Ruhe, sondern unter Mitwirkung von allerlei gewaltsamen Druck und Stoß, also in einem wechselnden Gedränge von mitunter sehr derber Art, vor sich gegangen ist, das nicht bloß Spuren hinterlassen, sondern ganz wesentliche Einwirkung auf die Gestaltung der unter seinem Einfluß gebildeten festen Steine ausgeübt hat. Diefes ist auch nicht anders möglich und sofort sehr einleuchtend, wenn man Kometen täglich betrachtet. Man sieht dann, wie alle seine Theile beweglich sind und das ganze Gestirn in einem beständigen Wechsel innerer Gestaltung sich befindet. Seine näheren Bestandtheile müssen also in einer fortdauernden Unruhe sich befinden, in dieser unter einander sich treffen, sich häufen, sich stoßen, sich

reiben im Kerne sich drängen, quetschen, verletzen, brechen und wieder zusammendrücken. Wie viele Milliarden von Jahren und mit welcher zeitweiligen Stärke dieß fortgedauert haben mag, muß dahingestellt bleiben. Das Ergebniss dieser inneren Unruhe kann dann kein anderes seyn, als daß die Kometenkerne als eine Breccie sich formen, die im Schweife schwebenden kleinen ursprünglichen Kryställchen aber, wo sie so zusammengedrängt werden, ihre Spitzen und Kanten an einander gegenseitig abreiben, und endlich ebenso als abgerundete Kügelchen übrig bleiben müssen, wie wir in unseren Flußbetten unsere härtesten Kiesel als abgerundete Geschiebe finden. Das Abreibsel davon ist dann feiner Sand und Staub, und in der That bestätigt auch hier wieder der Erfund aufs Beste die Theorie; denn die Meteoriten bestehen dem Hauptbestandtheile nach aus einer Art von erdigem Grunde, der nichts als ein mehr oder minder feiner Staub ist, unter dem Mikroskope wieder nur aus krystallinischen Flitterchen bestehend, die mit der Substanz der Kügelchen meist mit Olivin sich chemisch gleich verhalten. Die Kügelchen sind also nichts anderes, als abgerundete Geschiebe und Ueberbleibsel früherer eckiger Krystalle, wovon sie noch jetzt das Wahrzeichen in ihrem krystallinisch blätterigen Gefüge in sich tragen.

Ich habe oftmals grössere Meteorsteine mit zweifelhaften Blicken betrachtet, wenn ich auf ihren Urseiten die Spuren ganz glatt weggeschnittener Kügelchen sah. Sie waren wie mit einem Bartmesser glatt mitten durchschnitten, und die Durchschnittsfläche lag genau in der Oberfläche der Uraufsenseite des Steines. So *Lissa*, *Benares*, *Chantakapur Heredia*, *Politz* u. a. m. Wie war dieß möglich? wie konnte diese Erscheinung entstanden seyn? Vergebens zerbrach ich mir Jahre lang den Kopf darüber. Ebendahin gehört die auffallend glatte Ebnung aller Urflächen der Meteoriten, selbst der Eisenmeteoriten, im Vergleiche mit der rauhen Aufsfläche aller Luftbruchseiten. Es gab keine Lösung für diese Räthsel, die mich einige Jahrzehnte fol-

terte. So lange wir hierüber uns nicht Rechenschaft geben konnten, blieb die Geschichte der Meteoriten für uns noch in das tiefste Dunkel gehüllt. Der Anblick des Donati'schen Kometen hat sie mir klar gemacht: es ist die Reibung an den übrigen Meteoritentheilen, welche diese Glätte, diesen Abschleiß der hervorragenden Kügelchen bewirkt hat, und zwar in der Zeit, da derselbe als Kometenkern mitten in seinem unruhigen Schweife, dessen Partikelchen gegen ihn rieben, seine Sonnenreisen machte.

Da die Steinmeteoriten solchergestalt aus Staub, Grus, Kügelchen, Trümmern aller Art bestehen und nur wenige noch so reine Antheile enthalten, wie der *Hainholz* mit seinen großen Krystallen, so entsteht wohl noch die Frage, durch welches Bindemittel, durch welchen Kitt alles dieses Gemengsel zu festen Steinen zusammengeheftet worden sey? Denn alle diese Bruchtheile können ja nicht an einander haften, ohne ein gemeinsames Verbindungsglied. — Hier muß ich zuerst bemerken, daß in der That in vielen Meteorsteinen die Masse nicht eben allzufest in sich verbunden ist, ja daß es manche giebt, die sich ziemlich leicht bröseln. Dahin gehört *Bishopville*, *Benares*, *Czartorya*, *Mauerkirchen*, *Lontalax*, *Weston*, *Atakama*, *Divina*, *Aumières*, *Alais*, *Borkut* u. a. m. Dann bildet der Eisengehalt, der häufig den ganzen Stein wie ein körperliches Netz durchdringt, einigermassen ein Bindemittel für die steinige Substanz. Endlich muß ich an einen hieher bezüglichen Versuch eines Physikers erinnern, dessen Name mir entfallen ist. Er pülverte Reisblei ganz fein, gab es in einer Röhre unter die Luftpumpe und zog die Luft gänzlich aus. In diesem Zustande gab er dem Graphitpulver einige mäßige Schläge, mit denen er die lockere Masse zusammentrieb. Als er es aus der Pumpe hervornahm, war das Pulver so fest zusammengegangen, daß er es wieder schneiden und handhaben konnte, wie gewöhnlichen ganzen Graphit¹⁾. Es folgt hieraus, welch großes Hinderniß die atmosphärische Luft der Adhäsion und sofort der Cohäsion getrennter Theile entgegensetzt und daß, so wie jene entfernt ist, es

1) Siehe Ann. Ergänzbd. II, S. 362. P.

wenig bedarf, daß die Körper sich fest aneinander anhängen. Die Kometen und Meteoritentheile befinden sich im Weltraume in absolut luftfreier Leere. Wenn sie nun einander genähert, durch Stofs und Druck an einander getrieben und so in mancherlei Richtung vereint werden, so werden sie, später in unsere Atmosphäre und unter ihren Druck hereingebracht, nach jener Beobachtung sicherlich so fest aneinander haften, als dort das Graphitpulver, und folglich einen mehr oder weniger festen Stein ausmachen.

Man hat mit den neuesten Teleskopen Nebelflecke in Fixsterngruppen aufgelöst; aber man hat nie gehört, daß Kometenschweife in ihre Bestandtheile zerlegt worden wären. Es wird dieß auch nie gelingen, sie sind nach dieser Auseinandersetzung so außerordentlich klein und zuletzt staubfein, daß sie auch bei großer Annäherung eines Kometen an die Erde niemals werden getrennt erblickt werden können.

Kepler schon, dann Herschel, Laplace und ihre Nachfolger huldigten alle der Meinung, daß die Kometenschweife allmählich abnehmen, indem sie sich nach und nach in die Welträume zerstreuen. Kepler läßt sie gar *„denique mori.“* Dem Abnehmen kann ich beipflichten, aber das Zerstreuen und Verlieren kann ich nicht verstehen. Wenn der Komet seinen Schweif wo immer her bekommt, so muß er doch wohl seinen Anziehungskräften nach dem weitem Transport desselben gewachsen gewesen seyn. Er wird aber aus seinem Schweife seinem Kerne fort und fort zugelegt und diesen auf Kosten von jenem vergrößert haben. Wenn man also bemerkt hat, daß Kometen, z. B. der Halley'sche, bei ihren wiederholten Besuchen mit immer schwächerem Schweife zurückkehren, so wird man genau darauf achten müssen, ob nicht der Kern jedesmal verhältnißmäßig größer erscheine. Es ist doch ziemlich unwahrscheinlich, daß ein solches Gestirn von seinem Gebiete Provinzen verlieren sollte, die dann herrenlos im leeren Raum herumirrten.

Ob ein Meteorit ganz allein zu uns komme, oder ob er

noch einen Rest von Schweif mitbringe, ist für jetzt unausgemacht. Soviel weiß man, daß er bei Nacht einen langen feurigen Schweif auf seinem Wege hinterläßt, der öfters lange angeblich mehrere Minuten am Himmel stehen geblieben seyn soll, ehe er nach und nach gänzlich erlöschte. Bei seiner Ankunft an der Erdoberfläche besitzt er nichts mehr davon, darüber stimmen alle Berichte der Augenzeugen überein.

Auf die Materie, aus welchen die Kometen bestehen, haben wir nun einigen Anhalt zu schliessen. In etwa 100 Meteoriten, welche chemisch zerlegt worden sind, und auf welche Männer wie Berzelius, Wöhler und andere unserer ausgezeichnetsten Scheidekünstler große Sorgfalt verwendet haben, hat man unerwarteter Weise noch niemals einen Grundstoff entdeckt, der uns auf der Erde nicht schon längst bekannt gewesen wäre. Sind nun die Meteoriten Abkömmlinge von Kometen, so haben wir vieles Recht zu schliessen, daß auch diese, ungeachtet ihres seltsamen Aussehens, aus nicht anderem bestehen, als aus denselben Stoffen, die wir jeden Augenblick vor uns haben, aus Kieselerde, Talkerde, Kalkerde, Thonerde, Eisen, Nickel Mangan, aus Sauerstoff, Kohlenstoff u. s. w. Sie verlieren von dem Nimbus, den ihnen unsere Phantasie beilegte, und bestehen allem Ansehen nach aus nichts als aus profanem Erdenklose.

Es kann vielleicht auffallen, daß diese oder ähnliche Ansichten nicht schon längst ausgesprochen worden sind, und dieß könnte Zweifel auf sie werfen. Eher aber möchte es befremden, daß die Astronomen bis jetzt die Meteoriten fast gar keiner Aufmerksamkeit werth gefunden haben; in den meisten astronomischen Lehrbüchern findet man sie entweder kurz abgefertigt, oder gar nicht erwähnt, als ob sie nicht ein Gegenstand der Astronomie wären; sie werden den Mineralogen und Chemikern überlassen. Und doch sind sie Himmelskörper, die desselben Weges daher gezogen kommen wie die Kometen, wie Jupiter und Saturn, wie wir selbst mit dem Planeten, auf dem wir wohnen. Der

Grund hievon liegt jedoch schwerlich in dem Mangel an Interesse für den Gegenstand, sondern sicherlich in dem Mangel an Gelegenheit, sich über das Wesen der Meteoriten zu unterrichten, und einigermaßen autoptische Kenntnisse davon zu sammeln. Es nützt wenig, einen oder etliche Meteorsteine einmal gesehen zu haben; man muß das Ganze ihrer Erscheinung umspannen, man muß alle Arten von Meteoriten mit ihren verschiedenen Charaktern beisammen haben, und das ist nicht ohne Schwierigkeiten. Es giebt nur wenige umfassende Sammlungen davon in der Welt. Die größte ist die kaiserliche in Wien. Die ihr zunächst nahe kommende ist wohl die Meinige, die jetzt 114 Lokalitäten zählt, worunter viele große Exemplare, mehrere von Zentnergewicht. Sie ist jetzt verschenkt an die Universität zu Tübingen. Die der Universität zu Berlin gehörige erreicht sie an der Zahl beinahe, steht ihr aber an Größe der Exemplare um vieles nach, dann folgt die des brittischen Museums, endlich die kaiserliche zu Paris, beide letztern jedoch viel ärmer an Zahl. Außer diesen existiren keine Sammlungen von Belang. Wer eine solche Sammlung zum erstenmale sieht, gewahrt zunächst nichts Reizendes; er überblickt graue und schwarze unscheinbare Steine, meist wie Grauwaren, die zwar durch den Namen Meteorsteine Aufmerksamkeit erwecken, bei oberflächlicher Beschauung aber diese nicht befriedigen. Erst bei genauerem und längerem Studium treten ihre Verschiedenheiten und ihre wichtigeren Beschaffenheiten hervor. Aber wo hat man Gelegenheit, solche Studien zu machen? Die außerordentliche Kostbarkeit dieser Steine legt den Custoden schwere Verantwortlichkeiten auf und erschwert die freie Zulassung zu diesen seltenen Schätzen, ohne welche sie doch so nutzlos gefangen im Kasten liegen, wie einst, da sie in schrankenloser Freiheit durch die öden Welträume zogen. So geschieht es denn, daß die Astronomen wenig Notiz nehmen können von Sternen, die statt mühselig mit Fernröhren aufgesucht werden zu müssen und nur dürftig erkannt werden zu können, vielmehr freiwillig auf der Erde

einkehren, uns in den Schoofs geflogen kommen, und mit Händen, mit Hammer und Schlägel bearbeitet werden können, Rechenschaft geben von Zuständen jenseits unseres Erdballs, Kunde bringen von der Physik des Himmels, uns Anleitung geben zu Schlüssen auf das unzugängliche Innere unseres Planeten, ja statt des Teleskops das Mikroskop auf sich in Anwendung bringen lassen. Jede Sternwarte sollte eine Sammlung von Meteoriten besitzen, sie wäre nichts geringeres als eine Sammlung von Sternen.

VI. *Versuch zur Interpretation der von Brewster im Jahre 1826 in krystallisirten Mineralien entdeckten, sehr expansibeln Flüssigkeiten; von R. Theodor Simmler,*

Assistenten am chemischen Universitäts Laboratorium zu Breslau.

Vor mehr denn dreissig Jahren publicirte Brewster in mehreren Aufsätzen höchst interessante Untersuchungen über das Vorkommen von Höhlungen und Flüssigkeiten in Krystallen verschiedener Mineralien ¹⁾.

Es waren meist *Topase*, *Quarze*, *Amethyste*, in denen Höhlungen, theils leer, theils mit Luft einer oder mehreren Flüssigkeiten angefüllt, vorkamen. Doch wurden sie auch mit oder ohne Flüssigkeiten in *Kalkspath*, *Cölestin*, *Schwerspath*, *Flussspath*, *Granat*, *Schwefel*, *Analcim*, *Chabasit-Krystallen* und selbst in *Diamanten* angetroffen (hierüber S. 484 am angeführten Orte). Die Untersuchung der letzteren hat Brewster bekanntlich auf seine eigenthümliche Ansicht von der Bildung dieses Edelsteins geführt, zufolge welcher er ein erstarrtes gummiartiges Secretionsprodukt einer Pflanze, ähnlich dem *Tabasheer* seyn sollte ²⁾.

1) Als Auszug und Uebersetzung von Poggendorff, zu finden in diesen Ann. Bd. VII, 1826. S. 469 u. 489.

2) Diese Ann. Bd. XXXVI, 1835. S. 564; ebend. Bd. XCI, 1854. S. 605.

Bei obigen Untersuchungen erweckten besonders die eingeschlossenen Flüssigkeiten durch auffallende physikalische Eigenschaften ein höheres Interesse. Es fanden sich oft in ein und derselben Höhlung eines Quarzes oder Topases zwei Flüssigkeiten, wovon die eine specifisch schwerer und wenig ausdehnbar, die andere specifisch leichter und äußerst expansibel war. Die erste besaß das Lichtbrechungsvermögen des Wassers und war aller Wahrscheinlichkeit nach solches; die andere aber hatte ein geringeres Lichtbrechungsvermögen. Der berühmte Physiker hat sogar alle diese physikalischen Größen auf sinnreiche Art gemessen; aber trotzdem scheint er doch über das Wesen der expansibeln Flüssigkeit im Zweifel geblieben zu seyn. Sie zeigte auch beim Oeffnen der Höhlen ein verschiedenes Verhalten; bald verflog sie augenblicklich und spurlos, oder sie trat langsamer aus der Höhle und liefs beim Verdunsten einen Rückstand. Es werden im zweiten Aufsatze von Poggendorff noch zahlreiche Fälle citirt, wo andere Beobachter in anderen Substanzen solche Flüssigkeiten wahrnahmen und untersuchten; aber Poggendorff schließt das Referat selbst mit den Worten: „Was dieses alles für Flüssigkeiten gewesen seyn mögen, muß bis jetzt dahingestellt bleiben, vielleicht führt der Zufall sie einmal in die Hände eines geschickten Chemikers.“

Dieses Ereigniß scheint bis jetzt noch nicht eingetreten zu seyn und darum glaube ich, ist es wohl erlaubt, in Ermangelung einer Gelegenheit zu experimentellen Forschungen, mit einer Ansicht über das Wesen einiger der expansibeln Flüssigkeiten hervorzutreten, die ich aus den Brewster'schen Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften derselben selbst geschöpft habe.

Die expansible Flüssigkeit halte ich in mehreren der Brewster vorgekommenen Fälle für *liquide Kohlensäure*. Was läßt sich zur Stützung dieser Ansicht vorbringen?

Das erste, was Brewster an erwähnten Flüssigkeiten in Topasen, Chrysoberyllen, Quarzen von den verschiedensten Punkten der Erde untersuchte, war das *Ausdeh-*

ungsvermögen. Ein Mittel aus mehreren Versuchen ergab, daß die Flüssigkeit von 50° bis 80° F., d. h. von 10° C. bis $26^{\circ},7$ C. sich um $\frac{1}{4}$ des anfänglichen Volums ausdehne. War das Volum bei $10^{\circ} = 1,00$, so war es bei $26^{\circ},7 = 1,25$. Diefs ist eine bemerkenswerthe Ausdehnung, wozu wenig Beispiele aus den Handbüchern der Chemie und Physik aufzufinden sind. Nach Hällström's und Kopp's fast übereinstimmenden Tabellen ist das Volum des reinen Wassers bei 10° C. $= 1,000145$, bei $26^{\circ},7$ C. $= 1,003190$ oder

$$\text{Volum bei } 10^{\circ} = 1,0000000$$

$$\text{„ „ } 26^{\circ},7 = 1,0030445.$$

Hieraus ersehen wir, daß sich die expansible Flüssigkeit der Krystalle innerhalb gleicher Temperaturgränzen 83 Mal stärker ausdehnt als Wasser.

Die Tabelle der Ausdehnungscoëfficienten von Flüssigkeiten ist im Allgemeinen noch nicht sehr groß und sie umfaßt besonders nur wenige Liquida, die blos unter mehreren Atmosphären Pression flüssig bleiben.

Thilorier, der im Jahre 1835 zuerst die liquide Kohlensäure *pfundweis* darstellte und ihre physikalischen Eigenschaften studirte, giebt an, daß diese äußerst expansible Flüssigkeit sich von 0° C. bis 30° C. von 100 Volumen auf 145 Volumen ausdehne. Es sind diels nahezu dieselben Gränzen der Temperatur wie die, zwischen denen Brewster seine Messungen gemacht hat. Es ergibt sich hieraus der Ausdehnungscoëfficient der flüssigen Kohlensäure pro 1° C. $= 0,015$. Wie groß war mein Erstaunen, als ich diese Zahl so nahe übereinstimmen sah mit dem Coëfficienten der Brewster'schen expansibeln Flüssigkeit, welcher $= 0,01497$ für 1° C., natürlich zwischen den Gränzen 10° und $26,7^{\circ}$ C. Was ich schon nach der Durchlesung des Aufsatzes halb und halb vermuthet, das bestätigte also die Rechnung auf eine überraschende Weise. Wenn wir auch wohl annehmen dürfen, daß besonders die Thilorier'schen Versuche eine allzugroße Genauigkeit nicht besitzen, so ist doch die Annäherung so auffallend,

dafs man meinem Ausspruch mehr als den Werth einer blofsen Fiction zuschreiben wird.

Dafs Brewster zur Zeit nicht schon selbst auf dieselbe Vermuthung kam, mag daran liegen, dafs die liquide Kohlensäure erst kurz vor seinen Untersuchungen von seinem berühmten Landsmanne Faraday entdeckt wurde. Seither mögen bei den Chemikern die Brewster'schen Arbeiten in Vergessenheit gerathen seyn, wenigstens bin ich beim Durchblättern der chemischen und physikalischen Literatur bis zum Jahre 1826 nirgends auf eine Bemerkung, weder von Brewster noch einem anderen Forscher gestofsen, die an das Wesen jener expansibeln Flüssigkeiten in Krystallen erinnert hätte.

Wir wollen jetzt die Brewster'sche Arbeit von 1826 etwas genauer durchgehen, vielleicht zeigt sich auch in anderen Eigenschaften der expansibeln Flüssigkeit eine Uebereinstimmung mit demjenigen, was man bis jetzt von der liquiden Kohlensäure weifs.

Nach der Bestimmung des Ausdehnungsvermögens schritt Brewster zur Bestimmung des *Brechungsverhältnisses*. Er fand es geringer als das des Wassers, indess nicht bei allen Flüssigkeiten gleich. Bei einem sibirischen Amethyst = 1,1106, bei einem brasilianischen Topas = 1,1311. Ich konnte bis jetzt nirgends Zahlenwerthe für das Brechungsverhältnifs der liquiden Kohlensäure finden. Davy und Faraday sagen, sie breche das Licht viel schwächer als Wasser, nach Niemann bricht sie das Licht fast so stark als Wasser ¹⁾.

Nach Brewster, der selbst eine Zusammenstellung der Brechungsverhältnisse mehrerer Substanzen giebt (S. 492, unter andern auch das des wenig früher als CO² liquificirenden Cyans) ist das Brechungsverhältnifs des Wassers = 1,3358, also bedeutend gröfser als das der expansibeln Flüssigkeiten.

Thilorier und Mitchell beschreiben die tropfbare Kohlensäure als nicht mischbar mit Wasser, sie soll sich über demselben lagern wie Aether, dasselbe erzählt Brewster

1) Gmelin's Handbuch d. Chemie. 5 Aufl. 1852. Bd. I, S. 545.

von den expansibeln Flüssigkeiten; es ist nämlich schon erwähnt worden, daß das wenig ausdehnsame Liquidum allen Eigenschaften zufolge *Wasser*, resp. eine wässrige Lösung von festen und gasigen Stoffen war.

Ueber die bedeutende Spannung, denen die Flüssigkeiten in den Krystallhöhlen bisweilen ausgesetzt sind, giebt folgende Notiz S. 499 der Brewster'schen Arbeit Zeugniß: » Ein sehr merkwürdiger Fall dieser Art begegnete dem Sohne des Herrn Sanderson, als derselbe einen Quarzkrystall von Quebeck in den Mund nahm. Selbst bei dieser geringen Erwärmung zersprang der Krystall und verwundete jenem den Mund. Die ausgeflossene Flüssigkeit hatte einen sehr unangenehmen Geschmack.«

Ein Seitenstück hierzu bietet die Bemerkung am Schlusse S. 514, daß Hr. Sokolow beim Zerschlagen eines Bergkrystalles, in welchem eine Flüssigkeit eingeschlossen war, einen Knall gehört und bemerkt haben will, daß das Taschentuch, das er beim Zerstoßen in der Hand hatte, an mehreren Stellen wie von Säure zerfressen war. Es stimmt diese Aussage theilweise mit derjenigen Thilorier's über die tropfbare Kohlensäure, nach welcher ein Gramm beim Oeffnen des Gefäßes eine so starke Explosion macht, wie 1 Gramm Schiefspulver.

Wir sehen, auch in Bezug auf andere physikalische Verhältnisse nähern sich die expansibeln Flüssigkeiten der tropfbaren Kohlensäure mehr als einem sonst bekannten Liquidum; indess wollen wir auch auf der andern Seite berücksichtigen, daß allerdings beim Anbohren der Höhlungen sich nicht immer die zu erwartenden Erscheinungen zeigten; vielleicht finden wir auch einen Grund zur Erklärung dieser Anomalie. So wird z. B. nie erwähnt, daß man eine beträchtliche Erkältung des Minerals wahrgenommen hätte, selbst wenn die Flüssigkeiten augenblicklich verschwanden (vgl. S. 508 Anm.) und wenn einmal eine *weiße schwammige Masse* zurückblieb, wie bei der Beobachtung des Hrn. Northrop beim Zerschlagen eines Hornsteines, so war es, nach der Aussage, nicht feste Kohlen-

...

säure, sondern Kieselrde mit untermengten Quarzkrystallen, die aus der Flüssigkeit angeschossen seyn sollen (S. 512).

Zu bemerken ist hier allerdings, dafs man damals von fester Kohlensäure noch keine Ahnung hatte, da sie erst 1835 von Thilorier bekannt gemacht wurde. Es ist daher wohl möglich, dafs man das Phänomen übersehen, die mit Kieselrde vermengte feste Kohlensäure konnte in kurzer Zeit verdunstet und erstere allein zurückgeblieben seyn. Uebrigens darf man sich von den erkältenden Wirkungen der vorauszusetzenden flüssigen Kohlensäure nicht zu grofse Vorstellungen machen, da sie in den meisten Fällen in den Krystallhöhlen, die selbst äufserst klein waren, kaum zu einigen Milligrammen vorhanden seyn mochte. Einige der expansibeln Flüssigkeiten traten nach dem Anbohren der Höhlungen ganz langsam an die Oberfläche, breiteten sich daselbst aus und geriethen in eine rotirende Bewegung. Sollte diese Erscheinung nicht zu erklären seyn durch Annahme des sphäroidalen Zustandes? Natterer hat ja auch tropfbares Stickoxydul in einem offenen Trinkglase einige Zeit lang aufheben können ¹⁾).

Die chemischen Untersuchungen der Flüssigkeiten und eingeschlossenen Luft, obwohl von dem grofsen H. Davy unternommen, können bei den erschwerenden Umständen wohl nicht sehr entscheidend seyn. Kohlensäure schien man gar nicht vermuthet zu haben, denn es heifst S. 486 Anm.: »Die Flüssigkeit in den von Davy untersuchten Höhlungen trübte die Lösungen des salpetersauren Silbers und salzsauren Baryts nur schwach;« weshalb Davy sie für reines Wasser ansah. Die Gase der Vacuolen sollen reines Stickgas gewesen seyn, obschon mitunter auf das 63fache verdichtet. Von coëreibeln Gasarten, die etwa in der Natur noch vorkommen, könnte man an *Schwefelwasserstoff*, *Phosphorwasserstoff*, *Chlorwasserstoff*, *Ammoniak*, *schwefelige Säure* denken; ein jeder dieser Körper hätte sich aber beim Oeffnen der Höhlen durch seinen frappanten Geruch auch in den kleinsten Mengen zu erkennen ge-

1) Diese Ann Bd. LXII, S. 132.

Poggendorff's Annal. Bd. CV.

ben; davon wird weder von Brewster noch Davy etwas erwähnt.

Um also meine bereits ausgesprochene Ansicht zu repetiren, so halte ich die meisten, wo nicht alle, der expansibeln Flüssigkeiten, von denen bei Brewster die Rede ist, für liquide Kohlensäure. Aller Wahrscheinlichkeit nach besitzt diese ein nicht geringes Auflösungsvermögen für viele Mineralsubstanzen. (Ich erinnere an den Schwerspath des Hrn. Nicol, den Hornstein des Hrn. Northrop u. a.; S. 511 und 514 Anm.)

Die schwere und wenig ausdehnsame Flüssigkeit war, wofür sie auch Brewster hält, Wasser, das aber mit Kohlensäure imprägnirt seyn mußte und feste Stoffe gelöst enthalten konnte. Vielleicht ist gerade der verschiedene Gehalt an aufgelösten Stoffen Ursache, daß die expansibeln Flüssigkeiten verschiedener Krystalle in ihren physikalischen Eigenschaften einigermassen von einander abwichen.

VII. *Ueber das Problem der Diamantbildung;* *von R. Th. Simmler.*

Ich habe im Vorhergehenden plausibel zu machen gesucht, daß die von Brewster entdeckten Flüssigkeiten von auffallend hohem Ausdehnungsvermögen liquide Kohlensäure seyen, durch aufgelöste Mineralsubstanzen in ihren Normal-eigenschaften bisweilen etwas verändert. Dieß angenommen, Zweifel müssen natürlich Jedem bis zur experimentellen Bestätigung offen gelassen werden, kann man zur Idee gelangen, der Diamant, der sehr oft Höhlungen in Menge zeigt und zwar, nach Brewster's Untersuchungen ¹⁾ mit begleitenden Umständen, welche auf einen starken Druck im Innern der Höhle schliessen lassen — dieses geschätzte Ju-

1) Diese Ann. 1835, Bd. 36, S. 564.

wel sey vielleicht ebenfalls ein Krystallisationsproduct aus condensirter Kohlensäure.

Es ist zwar in den Brewster'schen Aufsätzen nirgends deutlich ausgesprochen, dafs er in Diamanten auch Flüssigkeiten beobachtet habe, vielmehr giebt die Anmerkung S. 484 der darüber stehenden unklaren Stelle die Deutung, dafs sie mit Luft gefüllt waren.

Ist diese Luft Kohlensäure, so konnte der Diamant dennoch sehr wohl aus jener liquiden Substanz krystallisirt seyn; die eingeschlossenen Tropfen dehnten sich beim Krystallisationsact, der mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist, aus, comprimirten die Wände ihrer Höhle, so dafs, wegen eintretender Ungleichheit der Elasticitätsaxen, eben jene »polarisirende Structur« entstehen mußte, von der Brewster spricht. Indem aber die Tröpfchen eingeschlossener flüssiger Kohlensäure durch Druck ihre Höhlung erweiterten, konnte sich etwas davon, später, bei erhöhter Temperatur, alles vergasen. (Wir wissen ja durch Thilorier, wie sich tropfbare Kohlensäure im abgeschlossenen Raume bei verschiedenen Temperaturen verhält ¹⁾).

Brewster glaubte, um seine Beobachtung der Farbenringe mit dem schwarzen Kreuz, rings um die Höhlen herum, zu erklären, dem Diamanten eine gummiartige Consistenz und vegetabilischen Ursprung zuschreiben zu müssen. Meines Dafürhaltens braucht man nicht so weit zu gehen, die Erscheinung ist mit derjenigen eines ungleich geprefsten Glases zu vergleichen. Es wäre möglich, dafs die Verdichtung der Materie des Diamanten keine bleibende ist, dafs die Farbenringe im polarisirten Lichte nicht mehr auftreten, wenn die pressenden Gase im Innern der Höhlen entfernt sind.

An die Möglichkeit eines tropbarflüssigen Vorkommens der Kohlensäure in der Erdrinde haben auch schon andere Forscher gedacht. Ich verweise auf G. Bischof, in dessen Lehrbuche der physikal. chem. Geologie Bd. I, S. 332 ff. man weitläufige Erörterungen findet.

1) Ebendasselbst S. 564.

Das Kohlensäuregas, das an vielen Stellen mit einer gewissen Pression exhalirt wird, muß im Schoofs der Erde in colossalen Quantitäten vorhanden seyn, da doch die *Nauheimer Sauerquellen* allein, nach Bunsens Messungen, jährlich 10000 Centner der Atmosphäre zuführen, und nach G. Bischof eine einzige Gasquelle bei *Burgbrohl* 2617 Centner jährlich liefert. Wie viel dergleichen Exhalationen kommen aber nicht in der Umgebung eines einzigen ausgebrannten oder thätigen Vulkans vor!

In Steinkohlenbergwerken geben die sogenannten »Bläser« Zeugniß von der Abschließung und Compression des *Methylwasserstoffgases*, desgleichen das *Knistersalz* von Wielizka. Das Grubengas ist aber bis jetzt der Gewalt von nahe 3000 Atmosphären in der Natterer'schen Pumpe noch nicht unterlegen, daher können die von Brewster entdeckten expansiblen Flüssigkeiten nicht wohl comprimirtes Grubengas gewesen seyn.

Wenn also das Vorkommen liquider Kohlensäure in der Natur so gut wie erwiesen ist, so fehlt, um meine Ansicht von der Bildung des Diamanten (beiläufig vielleicht vieler anderer Mineralien) dem Gebiet der Hypothesen zu entreißen, weiter nichts, als die Bestätigung des benöthigten Factums: daß der Kohlenstoff in liquider Kohlensäure eben so auflöslich sey wie Kochsalz in Wasser, Schwefel in Schwefelkohlendäure oder Phosphor in flüssigem Schwefelphosphor. Bei den zahlreichen Versuchen, die ich schon, z. B. von pyrochemischen Gesichtspunkten aus, dem berühmten Probleme zugewandt, wollte ich es nicht unterlassen auch im Sinne dieser neuen Idee Experimente anzustellen. Leider stand mir in Breslau kein Natterer'scher Apparat zu Gebote und ich war daher genöthigt den Weg der ursprünglichen, Faraday'schen Manipulation einzuschlagen, der leider nicht zum Ziele führte. Eine starke (vielleicht doch schlecht gekühlte) Wasserstandsrohre von 6^{mm} Linien und 4^{mm} Wanddicke wurde mit einer auf die Capacität berechneten Menge kohlensauren Ammoniak und Schwefelsäure beschickt, etwas Kohlenstoff in feinsten Zertheilung zuge-

fügt ¹⁾, hierauf zugeschmolzen und in umgekehrter wenig geneigter Lage in eine Kältemischung gebracht; nach einigen Stunden explodirte die Röhre, ohne dafs ich etwas von flüssiger Kohlensäure gesehen hätte, ein zweites und drittes Mal ging es nicht besser. Ich gab daher den Versuch auf und hege die Hoffnung, es werde wohl ein Experimentator, dem die neuern, so bequemen und gefahrlosen Hilfsmittel zu Gebote stehen, es nicht verschmähen, meine Vermuthung zu prüfen. Es lohnt sich wohl überhaupt der Mühe die Solutionsfähigkeit der flüssigen Kohlensäure in Bezug auf Ametalle und Mineralstoffe, z. B. Silicate, Carbonate, Phosphate, Sulfate etc. genauer als es bisher geschehen, zu studiren. Versuche liegen zwar vor von Thilorier und Niemann, doch in beschränktem Maafsstabe. Ob ein alkalisches Metall aus liquider CO_2 blofs CO oder auch Kohle abscheide, die vielleicht *statu nascendi* in der überschüssigen Flüssigkeit gelöst bleibe,

- 1) Den Kohlenstoff in Form eines russigen Pulvers stellte ich mir durch Ueberleiten von CS_2 Dampf über mäßig erwärmtes Natrium dar. Dasselbe färbt sich anfangs rosa, später dunkelbraun, quillt auf, entzündet sich bei zu starker Erwärmung von Aussen, und brennt mit intensiv röthlicher Feuererscheinung. Die schwarze poröse Masse löste sich zum Theil in Wasser mit dunkel oliven grüner Farbe, zurückblieb ein schwarzes, nach dem Trocknen lockeres Pulver, das auf Platinblech bis auf eine Spur Kieselsäure (vom reducirten Silicium der Glasröhre) verglimmte. Auffallend war mir bei der Destillation die starke Gasentwicklung, obschon ich den überschüssigen CS_2 in einem Bunsen'schen, mit Eis gekälten Recipienten auffing. Das uncondensirt weggehende Gas, das in einem Cylinder unter erkaltetem Wasser aufgefangen wurde, war farblos, roch ähnlich wie CS_2 , brannte mit bläulicher Flamme und schien mir, dem Zersetzungsprocefs nach, der von Baudrimont entdeckte CS zu seyn. Die olivengrüne Lösung roch eigenthümlich, nicht gerade an HS erinnernd, mit HCl entwickelte sich HS und es fiel ein chocoladebrauner Niederschlag in geringer Menge, der mit CS_2 geschüttelt viel Schwefel abgab und schwarz wurde. Er bestand nachweisbar aus C und S, ist aber vielleicht eins der von Löwig entdeckten und von Heimann untersuchten *Hydrocarbosulfiden*. (Vergl. Max. Heimann: *Quam vim exerceat carboneum sulphuratum in amalgama natrui quaeritur. Dissertatio inauguralis. Vratislav 1858*)

scheint auch noch nicht genau ermittelt. Die Kohlensäure, die in Wasser gelöst eine so eminente Rolle in den Laboratorien der Gebirge übernommen hat, ist vielleicht nicht minder berufen als selbständiges Liquidum unter hohem Druck die geheimnißvolle geometrische Gestaltung mancher Mineralstoffe zu vermitteln.

Es wird wohl auffallen, daß ich es wage, nach den glänzenden Entdeckungen über das *Silicium* und *Boron*, die wir in neuester Zeit der unermüdlichen Thätigkeit der Hrn. Wöhler und Deville verdanken, einen anderen als pyrochemischen Weg der Diamantbildung für möglich zu halten, ich glaube aber es sind die Gründe, die mich dazu bewegen, vorläufig noch nicht so leicht zu beseitigen.

Seit Entdeckung der stofflichen Identität des Diamants Graphits und der Holzkohle mag es wohl wenige Chemiker gegeben haben, die nicht schon Ideen gehegt oder Versuche über die Diamantbildung angestellt hätten. Trotzdem ist über diesen so interessanten Gegenstand wenig in die Oeffentlichkeit gelangt; vielleicht aus einer gewissen Scheu; es ist diess nicht zu billigen, denn negative Resultate über ein berühmtes Problem haben mindestens den Nutzen, daß Andere sich nicht mit Wiederholungen quälen, sondern von neuen Gesichtspunkten ausgehen.

Was man über angebliche Diamanterzeugung liefert beruht z. Th. auf solchen Täuschungen, daß man sich eines billigen Erstaunens nicht enthalten kann ¹⁾. Die meisten Versuche aber, die in dieser Richtung zur Oeffentlichkeit kamen, bezweckten den Kohlenstoff zu schmelzen oder durch Schmelzprocesse aus irgend einer Verbindung abzuscheiden und krystallisirt zu erhalten. Man hat indeß immer die Erfahrung machen müssen, daß hohe Temperaturen dem Diamanten nicht sehr zuträglich sind; man beobachtete meist Uebergang in eine graphitähnliche Modification. Der Graphit allein schien die dem Feuer gerechte Form des Kohlenstoffs zu seyn, dieser wurde mit Leichtigkeit aus orga-

1) Gannal's Diamanten. Diese Ann. Bd. XIV, S. 387, Bd. XV, S. 311.

nischen Substanzen, aus Gußeisen u. s. w. abgeschieden und krystallisirt erhalten.

Zu Anfang dieses Decenniums dachte kaum mehr Jemand an die Möglichkeit einer pyrochemischen Diamantbildung und schon früher hatten die Ansichten von Liebig, Petzhold, Bischof, Brewster etc. Platz gegriffen. Wenn uns nun die letzten Jahre durch die schöne Entdeckung des krystallisirten Siliciums und Borons eines Bessern zu belehren scheinen, so ist es doch gut nicht zu rasch zu urtheilen, sondern den gegenwärtigen Sachbestand einer ruhigen Kritik zu unterbreiten.

Worauf stützen sich die wieder neubelebten Hoffnungen einer möglichen Diamantbildung auf feurigem Wege?

Zunächst auf das krystallisirte *Boron*, das mit allen ausgezeichneten Eigenschaften des Diamanten begabt ist: doch schon hier zeigt sich eine Abweichung in der Krystallform, dieser ist *regulär*, jenes *quadratisch* ausgebildet.

Schon seit längerer Zeit hat man in der Chemie des *Siliciums*, *Borons* und *Kohlenstoffs* Analogien entdeckt. Diese drei Elemente stehen in Bezug auf die Atomgewichte nahezu in einem Verhältnisse der *Triade*, wie etwa *Chlor*, *Brom*, *Jod*, vorausgesetzt, daß $\text{Si} = 14,2$; das Boron steht alsdann mit 10,9 fast in der Mitte. Das Verhalten zum Sauerstoff hat bei allen dreien viel Aehnliches, und doch begegnen wir hier in Bezug auf die Verbindungsverhältnisse fatalen Unsicherheiten. Nach der Entdeckung des *Kiesel-sesquioxides* durch Wöhler und Buff könnte die Ansicht, daß die Borsäure 2 Atome Radical enthielte wieder mehr Wahrscheinlichkeit gewinnen, freilich bleibt denn, um die Parallele mit Silicium herzustellen, noch eine Verbindung BoO_2 zu entdecken.

Durch die neueste Entdeckung der Isomorphie zwischen *Zinn- und Kieselfluorhaliten* durch Marignac ¹⁾, werden ältere Gründe für das Kieselaequivalent 14, welchen schon Berzelius große Anerkennung hat widerfahren lassen ²⁾,

1) Journal f. prakt. Chemie Bd. 74, S. 161 ff.

2) Berzelius Lehb. der Chemie 5. Aufl. Bd. 3, S. 1202.

vermehrt und es kommt vielleicht einmal der Tag, wo die Anomalien verschwinden, indem der Schleier fällt, der diese schwierigen Verhältnisse der Constitution unserer Erkenntnis verhüllt.

Zur Stunde ist man noch nicht so weit. *Boron, Silicium, Titan, Aluminium* mögen einander, soweit wir sie kennen, näher stehen als irgend anderen Elementen; die *Kohle* muß man aber, trotz aller auffallenden Aehnlichkeiten mit obigen Körpern, jetzt noch als einen Stoff mit sehr unterscheidenden Merkmalen betrachten. Haben auch die elementaren Modificationen gewisse Beziehungen zu einander, so tritt doch schon eine große Abweichung in den *Chloroidverbindungen* ein; diese gestatten uns den Kohlenstoff in eine Menge von Verbindungen überzuführen, von denen wir bis jetzt bei Kiesel und Boron kaum leise Andeutungen haben. Ich meine hier die Rolle, welche der Kohlenstoff im organischen Reiche spielt. Die Zahl der Radicale, welche derselbe mit dem Wasserstoff, zum Theil auch Stickstoff bildet, übertrifft bei Weitem die Zahl der bekannten Elemente des Mineralreichs. Man hat weder Boron noch Silicium dazu bringen können, die Rolle des Kohlenstoffs zu übernehmen, und wenn uns etwas Hoffnung läßt auf spätere Entdeckung, so stützen wir sie auf die wissenschaftlich so interessanten Löwig'schen *Stannaethyle* und jene Analogien zwischen Zinn und Silicium. Bis dahin bleibt aber die langgezogene Induction in ihren Zwischengliedern experimentell zu bestätigen.

Noch ist zu bemerken, daß der Kohlenstoff auch zum *Fluor* durchaus nicht das Verhalten zeigt, das Bor, Silicium, Titan, Tantal, Zinn so sehr charakterisirt.

In dem Aufsatz: »*Analysen und physikalische Eigenschaften des Bors*«¹⁾, machen die Verfasser einen Kohlenstoffgehalt des krystallisirten Bor's von 2,4 bis 4,3 pCt. bekannt und bemerken hierzu, daß der Kohlenstoff im Diamantzustande darin enthalten betrachtet werden könne. Damit wird gleichsam die Lehre einer »*Bidimorphie*« der Ele-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Cl, S. 113.

mente aufgestellt und der den quadratischen Borkrystallen beigemengte Kohlenstoff wäre dem Bor selbst »isobidimorph«, natürlich wird man sich dann *vice versa* erlauben dürfen, ein regulär krystallisirendes Bor zu vermuthen, das man den später vielleicht zu entdeckenden, regulären Kohlenstoffdiamanten beigemengt findet.

Ohne die Berechtigung dieser Hypothesen sehr nahe treten zu wollen, mache ich nur darauf aufmerksam, dafs sie ganz neue Begriffe aufstellen, die sich erst an anderen Beispielen gehörig befestigen müssen; denn dafs sogar einzelne Zustände von Elementen wieder ihre Dimorphien haben könnten, hat bis jetzt Niemand vermuthet. Wegen der Diamanthärte allein darf man das Bor noch nicht in zu grofse Conjunction mit dem Kohlenstoff bringen; für alle andern Härtegrade giebt es zahlreiche Beispiele, ohne dafs die Substanzen deswegen in irgend welcher nahen Beziehung stünden. Der demantoide Kohlenstoff des quadratischen Boron kann am Ende seine eigenthümlichen Bildungsgesetze haben und es ist nicht gesagt, dafs der natürliche, regulär krystallisirende Diamant denselben ebenfalls unterworfen sey. Ich glaube somit, dafs meine Vermuthung über die Diamantbildung, selbst bei gegenwärtigem Standpunkt der Erkenntnifs, noch neben der Wöhler-Deville'schen Platz greifen kann. Ich würde vielleicht zurückhaltender seyn, wenn nicht viele pyrochemische Versuche, zum Theil auf die neuesten Erfahrungen gegründet, mir ein negatives Resultat gegeben hätten.

Gewifs waren die beiden ausgezeichneten Experimentatoren die ersten, welche ihre Entdeckung auf das berühmte Problem anwandten und den Versuch anstellten, den Reinsch vorschlägt ¹⁾, nachdem er mit den Entdeckungen der beiden Forscher bekannt geworden. Würde dieser Versuch ein Resultat geben, so hätte wahrscheinlich schon längst Berzelius die künstlichen Kohlenstoffdiamanten entdeckt; denn er sagt in der 5. Aufl. S. 316 Bd. I. seines Lehrbuchs: »Mit kohlensaurem Alkali gemengt und erhitzt ver-

1) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. VII, S. 175.

brennt das Bor auf Kosten der Kohlensäure, es wird Kohle reducirt und die Masse davon geschwärzt.« Ob die Schlacke nun thonsaures oder borsaures Alkali sey, wird nicht so sehr ins Gewicht fallen; beide sind leicht flüssig, lösen aber keinen Kohlenstoff. Das Aluminium wird sich aber zum Kohlenstoff etwa so verhalten wie das Zink, das bei einem derartigen Versuche allerdings Kohlenstoff aufnahm, ihn aber bei Behandlung mit Salzsäure theils als übelriechenden Kohlenwasserstoff, theils als amorphe schwarze Flocken abschied.

Gesetzt es gelänge auch, vielleicht in nächster Zeit, Kohlenstoffdiamanten herzustellen nach dem Wöhler-Deville'schen Verfahren, ich will die Möglichkeit durchaus nicht so positiv abstreiten ¹⁾, (sind wir doch in der Chemie leider noch nicht so glücklich, gleich den Astronomen, aus dem bisher Beobachteten mit Sicherheit auf das Kommende zu schließen), so ist doch noch die Frage: konnte sich die Natur derselben Mittel und Wege bedient haben? Die Geschichte der Wissenschaft lehrt uns, wie sehr man geneigt ist, jede im Laboratorium gemachte Entdeckung, ohne umfassendere Kritik, auf Phänomene der Natur anzuwenden. Ich verweise beispielsweise auf die Bildung der sogenannten Schwefelquellen und die bezüglichen Hypothesen von Davy, Durocher und besonders Frémy ²⁾.

Durchgeht man die Literatur des Diamants, so fällt es immerhin auf, wie viele Forscher sich dahin einigen, der Diamant habe seinen Ursprung der Kohlensäure zu verdanken, aus der er durch Reduction hervorgegangen sey, nach dem einen in hoher, nach anderen in niedriger Tem-

1) Da Descloizeaux in 4 Stücken des schwarzen körnigen Diamanten (Carbonate) von Bahia sowohl in äußeren als inneren Höhlen kleine Goldtheilchen eingeschlossen fand, so möchte noch zu versuchen seyn, ob etwa schmelzendes Gold Kohlenstoff auflöse, so wie Zink oder Zinn das Silicium. Descloizeaux's Entdeckung nachzuschlagen in Liebig und Kopp's Jahresbericht für 1856, S. 828, oder auch: Neues Jahrbuch für Mineralogie und Geognosie von Leonhard und Bronn. 1857. S. 328.

2) *Comptes rendus*. 1853. 178.

peratur; an liquide CO_2 scheint aber bisher Niemand gedacht zu haben. Solche Aussprüche über Diamantbildung haben bekanntlich gethan: Fuchs ¹⁾, Göbel ²⁾, Hausmann ³⁾, Reinsch ⁴⁾.

Man hatte seiner Zeit viel Hoffnung, etwas über die Bildung des Diamanten entscheiden zu können, wenn man nur erst welche in festem Gestein eingewachsen gefunden haben würde. Es ist die Entdeckung mittlerweile in Brasilien gemacht worden, aber nun ist der Streit, ob der *Itacolumit* ein neptunisches oder plutonisches Gebilde sey. Soweit ich ihn kenne, muß ich ihn eher für einen sehr glimmerigen Sandstein (Quarzit), als für ein ächt krystallinisch-eruptives Gestein halten, er mag als ein Derivat der Granite und Gneise zu betrachten seyn, welche er ebenso umzieht, wie das Rothliegende die Porphyryberge Schlesiens. Wie ich die niedlich ausgebildeten Quarzdihexaeder, die ich im Rothliegenden zu Langwaltersdorf, auf einer Tour nach Adersbach, in Menge antraf, von den in der Gegend vielfach auftauchenden Porphyren ableite, so bin ich auch geneigt, den Sitz des Diamanten im Itacolumit für secundär zu halten. Die Entdeckung des Diamanten in Brasilien, Nord-Carolina, Rußland u. s. w. mag in die Movettenperiode der großen Gneis- und Graniteruptionen dieser Länder fallen. In Höhlenräumen konnte sich die Kohlensäure in großer Menge ansammeln und zuletzt durch eigenen Druck condensiren. Sey es nun, daß sich Kohle schon im Gesteine vorfand (Graphit in Gneifs bei Passau, Anthracit im selben Gestein zu Offenburg in Baden, in Piemont u. a. v. a. O.), oder daß Kohlensäure erst reducirt wurde, meine Hypothese nimmt an, der Kohlenstoff sey in liquider Kohlensäure löslich. Nimmt später der Druck ab, kann CO_2 durch Risse und Spalten langsam verdunsten, dann werden die Kohlenstoffkrystallisationen beginnen können. Es kann einmal

1) Neues Jahrb. f. Mineralogie. 1844. S. 726.

²⁾ Diese Ann. 1830. Bd. XX, S. 539.

3) Ersch und Gruber, Allgem. Encyclop. Art: Diamant.

4) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. VII, S. 175.

kommen, daß der Druck plötzlich schwindet und die Flüssigkeit sehr schnell verdunstet, möglich, daß dann jener derbe, *schwarze* Diamant sich bildet, der im Handel »Carbonate« genannt wird und wovon schon sehr ansehnliche Stücke gefunden wurden.

Bekanntlich sind auch die rohen Diamanten oft von einer rauen, schuppigen, höckerigen, bleifarbenen Rinde überzogen, die man noch keiner genaueren chemischen Untersuchung gewürdigt zu haben scheint. Auch diese Rinde könnte ja bloß Kohlenstoff seyn, im letzten, raschen Momente des Auskrystallisirens granulinisch niedergeschlagen auf die Oberfläche des langsam gebildeten Diamanten. (Die plötzlich beschleunigte Verdunstung des CS_2 bei der Krystallisation des rhombischen Schwefels giebt hierzu ein gutes Beispiel.)

Bei meiner Hypothese bietet das Vorkommen von eingeschlossenen Quarzsplittern, von Zellgeweben u. dgl. keine besondere Schwierigkeit ¹⁾; obschon ich gestehen muß, daß ich an das Letztere, nach dem was ich an einem, mir von Hrn. Geheimrath Göppert freundlichst unter Mikroskop zeigten, von ihm in diesen Ann Bd. XCII, S. 658 beschriebenen Diamanten gesehen, sehr starken Glauben nicht habe. Die holz- und sepiabraunen Flecke waren allerdings von einem feinen Netzwerk durchzogen, doch schienen mir die höchst unregelmäßigen Polygone hier und da Spuren einer centralen Anordnung zu zeigen, wie dieß auf der Politur älterer Möbel oder gefirnifster Wandkarten so häufig zu bemerken ist. Die zellige Structur wäre also rein mechanischen Ursprungs.

Wenn der Diamant sich in der Natur wie das Boron oder Silicium gebildet hat, dann ist es doch auffallend, daß man bis jetzt weder Bor, noch Silicium, noch Aluminium in Begleitung auffand, es wäre denn, daß diese Substanzen bisher verkannt wurden; oder sollten jene kleinen durch-

- 1) Hätte sich z. B. die Kohle als Anthracit in der flüssigen Kohlensäure aufgelöst, dann ist auch gleich zu begreifen, wie allenfalls Zellgewebe in einem Diamanten eingeschlossen werden könnte.

sichtigen, nicht näher bestimmbarⁿ Krystalle, die neben eisenhaltigem Thon als Asche, bei der Verbrennung von *derbem* Diamant durch Rivot ¹⁾, zurückblieben, etwas dergleichen gewesen seyn?

So sehr jene Aussagen darnach klingen, so stimmt doch auf der anderen Seite das wiederum nicht, was Brewster über Diamanten bei Gelegenheit der Koh-i-noor-Untersuchungen mitgetheilt hat ²⁾. Ganz besonders interessant ist ein roher Diamant im brittischen Museum, der eine ziemlich grofse Höhle besitzt, aus der ein kleiner *gelber* Diamant über der Oberfläche des anderen hervorragt. Brewster hält ihn für im flüssigen Zustande herausgedrungen und momentan krystallisirt. Tavernier spricht von einem grofsen Diamanten mit einer schwarzen Höhle in der Mitte. Beim Entzweischneiden fanden sich 8 bis 9 Karat einer schwarzen Materie (*boue végétale* von T. genannt) ³⁾.

So viel über das Problem des Diamanten vom heutigen Standpunkte aus. Noch sehr viele interessante Bemerkungen liefsen sich zwar herbeiziehen, doch alsdann würde das Volum der Arbeit dem Zwecke einer Abhandlung für eine wissenschaftliche Zeitschrift nicht mehr entsprechen. Ich breche daher meine Erörterungen ab und füge zum Schlufse noch bei:

Sollte der Diamant sich in der Natur wirklich nach meiner Vorstellung gebildet haben, so glaube ich, kann die künstliche Darstellung keine sehr grofsen Schwierigkeiten darbieten; ja, ich bin sogar der Meinung, man müfste, bei der Präcision mit der sich der Verdunstungsprocefs regeln liefs, ganz ausgezeichnet grofse und schöne Krystalle in verhältnifsmäfsig kurzer Zeit erhalten.

Im Uebrigen den hypothetischen Inhalt dieser Betrachtungen nicht verkennend, hoffe ich, dafs man mir diese Publication nicht zu sehr verübeln wird; vielleicht habe ich

1) Institut. 1849. S. 73; auch Journ. f. pr. Chemie. Bd. 47, S. 460.

2) Centralblatt für Naturwissenschaften und Anthropologie, red. von Prof. Fechner. 1853. No. 17.

3) Institut. 1852. 407.

aber das Vergnügen, auf die ausgesprochenen Ideen hin von irgend einer Seite eine Belehrung oder Bestätigung zu erfahren.

Breslau, im October 1858.

VIII. *Einige Bemerkungen zum Aufsatz des Hr. Kirchhoff „Ueber die Spannungen des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure“¹⁾; von A. Wüllner,*

Docent an d. Univ. zu Marburg.

Hr. Kirchhoff wendet in dieser Abhandlung die in einer früheren Mittheilung ²⁾ aufgestellte Relation zwischen der Wärmemenge, welche beim Lösen von Salzen frei oder latent wird, und der Spannkraft des Wasserdampfes aus der Lösung des Salzes auf die von Hrn. Regnault gegebenen Zahlen für die Spannkraft des Wasserdampfes aus verschiedenen Hydraten der Schwefelsäure an. Er nimmt dabei an, daß jenes Gesetz wir für Salzlösungen so auch für jedes Flüssigkeitsgemisch seine Gültigkeit behalte, dessen Dampf reiner Wasserdampf ist.

Daß jedoch dieses Gesetz für Salzlösungen nicht gültig sey, habe ich bereits nachgewiesen, indem ich zeigte, daß die Spannkraftsverminderungen, welche ein gelöstes Salz veranlaßt

- 1) proportional seyen der Menge der gelösten festen Substanz
- 2) Functionen der Temperatur seyen, welche keine Beziehung zwischen dieser und andern Eigenschaften der Salze erkennen lassen ³⁾.

1) Pogg. Annal. Bd. 104, S. 612.

2) Pogg. Annal. Bd. 103, S. 177.

3) Pogg. Annal. Bd. 103, S. 529.

In meiner Abhandlung über die Spannkraft der Dämpfe aus Lösungen von Salzgemischen ¹⁾, wies ich dann noch besonders nach, daß diese Function nicht zusammenhänge mit der Wärmemenge Q , welche beim Lösen der Salze gebunden wird, wenigstens nicht in der Weise, als es der Satz des Hrn. Kirchhoff verlangt. Behalte ich die auch dort angewandte Bezeichnung des Hrn. Kirchhoff bei, so müßte bei den von mir untersuchten Salzen, für Kochsalz, Chlorkalium, Kali- und Natron-Salpeter, schwefelsaures Kali und Kali und Zucker das Verhältniß

$$\frac{\mu}{\pi}$$

in welchem μ die Spannkraft der Salzlösung, π die des reinen Wassers bei derselben Temperatur bedeutet, mit steigender Temperatur abnehmen, für Glaubersalz hingegen hätte es zunehmen müssen. Die Versuche hatten jedoch gezeigt, daß dieses Verhältniß nur für Chlorkalium, Kali- und Natron-Salpeter ein mit steigender Temperatur abnehmendes ist, während es für Kochsalz und Glaubersalz constant, für schwefelsaures Kali und Zucker sogar mit steigender Temperatur abnehmend ist.

Die Uebereinstimmung, welche sich zwischen den von Hrn. Regnault gegebenen und den von Hrn. Kirchhoff nach der von ihm aufgestellten Gleichung berechneten Spannkraften von Gemischen aus Schwefelsäure und Wasser wenigstens zum Theil findet, war mir daher sehr auffallend, besondres da diese Gemische das erste aus Hr. Kirchhoff's Gleichung allgemein folgende Gesetz ²⁾, daß nämlich die Spannkraft der Schwefelsäurehydrate, als eines Gemisches, bei welchem Wärme frei wird, rascher wachsen müssen als die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser, nicht befolgen.

Hr. Regnault hat in einer Tabelle ³⁾, welche sich mit ungemeiner Genauigkeit den beobachteten Zahlen an-

1) Habilitations-Abhandlung. Marburg im Juli 1858.

2) Man sehe Pogg. Ann. Bd. 102, S. 200.

3) *Annales de chim. et de phys.* 3^{me} serie T. 15, p. 179.

schließt, die Spannkraften der verschiedenen Gemische aus Schwefelsäure und Wasser von 5° bis 35° C. zugleich mit ihrem Verhältniß zu den Spannkraften des Wasserdampfes zusammengestellt. Folgende Zahlen sind aus derselben entnommen.

Es ist das Verhältniß $\frac{\mu}{\pi}$ für

| Temper. | $\text{SO}^3 + 2\text{HO}$ | $\text{SO}^3 + 3\text{HO}$ | $\text{SO}^3 + 4\text{HO}$ |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 5° C. | 0,0161 | 0,0594 | 0,1318 |
| 10 | 0,0126 | 0,0564 | 0,1309 |
| 15 | 0,0103 | 0,0513 | 0,1298 |
| 20 | 0,0088 | 0,0491 | 0,1288 |
| 25 | 0,0078 | 0,0478 | 0,1284 |
| 30 | 0,0071 | 0,0472 | 0,1287 |
| 35 | 0,0067 | 0,0474 | 0,1299 |
| | $\text{SO}^3 + 5\text{HO}$ | $\text{SO}^3 + 6\text{HO}$ | $\text{SO}^3 + 8\text{HO}$ |
| 5 | 0,1980 | 0,3271 | 0,4848 |
| 10 | 0,2057 | 0,3305 | 0,4873 |
| 15 | 0,2106 | 0,3319 | 0,4877 |
| 20 | 0,2145 | 0,3329 | 0,4882 |
| 25 | 0,2180 | 0,3351 | 0,4904 |
| 30 | 0,2223 | 0,3387 | 0,4956 |
| 35 | 0,2277 | 0,3443 | 0,5036 |
| | $\text{SO}^3 + 10\text{HO}$ | $\text{SO}^3 + 12\text{HO}$ | $\text{SO}^3 + 18\text{HO}$ |
| 5 | 0,6305 | 0,6777 | 0,8348 |
| 10 | 0,6303 | 0,7005 | 0,8414 |
| 15 | 0,6268 | 0,7083 | 0,8379 |
| 20 | 0,6227 | 0,7082 | 0,8327 |
| 25 | 0,6204 | 0,7053 | 0,8287 |
| 30 | 0,6211 | 0,7022 | 0,8278 |
| 35 | 0,6252 | 0,7008 | 0,8313 |

Für die beiden ersten Gemische ist das Verhältniß mit steigender Temperatur abnehmend. Für die Gemische $\text{SO}^3 + 4\text{HO}$, $\text{SO}^3 + 10\text{HO}$, $\text{SO}^3 + 12\text{HO}$, $\text{SO}^3 + 18\text{HO}$, ist es ebenso unzweideutig für alle beobachteten Temperaturen constant, denn die Schwankungen in den Zahlen, indem sie erst wachsen, dann abnehmen, oder umgekehrt erst

abnehmen dann wachsen, oder gar 3 mal ihr Zeichen ändern, sind so unbedeutend, dafs man sie mit Fug den unvermeidlichen Ungenauigkeiten überweisen kann. Bei den 3 übrigen Gemischen findet allerdings scheinbar ein Wachsen des Verhältnisses $\frac{\mu}{\pi}$ statt; erwägen wir aber, dafs dasselbe höchst unbedeutend ist, dafs die Differenzen gleichen Schwankungen ausgesetzt sind, wie die Zahlen der anderen Gemische, so scheint es mir gestattet zu seyn, auch für diese die Constanz der Zahlen anzunehmen, besonders da die Gemische, für welche die Constanz des Verhältnisses $\frac{\mu}{\pi}$ unzweideutig ist, theils einen gröfseren, theils einen geringeren Wassergehalt besitzen.

Hieraus folgt zugleich, dafs die Spannkräfte der verschiedenen Gemische nicht wie es die Gleichung des Hrn. Kirchhoff verlangt, verschiedene Functionen der Temperatur sind, sondern dafs es dieselben Functionen nur mit andern Constanten sind. Nur die beiden ersten Gemische machen eine Ausnahme, jedoch auch nicht in einem Hrn. Kirchhoff günstigen Sinne. Es kann das jedoch nicht auffallen, da dieselben nicht eigentlich Gemische aus Schwefelsäure und Wasser, sondern Verbindungen nach festen Verhältnissen, wahre Hydrate, Salze aus Schwefelsäure und Wasser sind.

Wenn ich nun auch von vornherein der Ansicht war, dafs Gemische aus Schwefelsäure und Wasser nicht wie es Hr. Kirchhoff betrachtet, in die Kategorie der Salzlösungen gehören, so habe ich doch versucht ob sich auch hier das von mir aufgestellte, mit der Gleichung des Hrn. Kirchhoff im Widerspruch stehende Gesetz der Proportionalität zwischen der Menge der gelösten wasserfreien Substanz und der Gröfse der Verminderung der Spannkraft des Dampfes bei ein und derselben Temperatur bestätigte. Auch dieses zeigte sich mit Ausnahme der beiden ersten Hydrate und des Gemisches mit größtem Wassergehalt gültig.

Nehme ich für die Gemische das Mittel aus der von Poggendorff's Annal. Bd. CV.

Hrn. Regnault gegebenen oben zum Theil angeführten Zahlen, so ist für

| | | |
|------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| $\text{SO}^3 + 4 \text{HO}$ | $\mu = 0,1296 \pi'$ | $V = \pi' - \mu = 0,8704 \pi'$ |
| $\text{SO}^3 + 5 \text{HO}$ | $0,2139 \pi'$ | $0,7861 \pi'$ |
| $\text{SO}^3 + 6 \text{HO}$ | $0,3342 \pi'$ | $0,6658 \pi'$ |
| $\text{SO}^3 + 8 \text{HO}$ | $0,4904 \pi'$ | $0,5096 \pi'$ |
| $\text{SO}^3 + 10 \text{HO}$ | $0,6249 \pi'$ | $0,3751 \pi'$ |
| $\text{SO}^3 + 12 \text{HO}$ | $0,7023 \pi'$ | $0,2977 \pi'$ |
| $\text{SO}^3 + 18 \text{HO}$ | $0,8339 \pi'$ | $0,1661 \pi'$ |

Wenn man nun, wie ich es in meinen früheren Mittheilungen gethan, hieraus berechnet, welche Verminderungen ein Theil Schwefelsäure in 100 Theilen Wasser gelöst hervorbringen würde, indem man die Ausdrücke der 3. Columnne durch resp. 25 — 20 — 16,66 etc. dividirt, so geben die 6 ersten Gemische nahezu gleiche Zahlen. Dieselben sind

$$\begin{aligned}
 V &= 0,0348 \pi' \\
 &0,0393 \pi' \\
 &0,0399 \pi' \\
 &0,0400 \pi' \\
 &0,0375 \pi' \\
 &0,0342 \pi'.
 \end{aligned}$$

Das Gemisch mit dem größten Wassergehalt fällt aus, dasselbe giebt gleicherweise behandelt

$$V = 0,0300 \pi.$$

Bei den übrigen Gemischen ist der Ausdruck für die Verminderung durch ein Theil Schwefelsäure in 100 Wasser auf diese Weise berechnet mit sehr großer Annäherung derselbe. Dafs derselbe nicht ganz gleich ist liegt einmal darin, dafs die Zahl der Beobachtungen aus denen die Mittel genommen sind, zu klein ist, hauptsächlich aber daran, dafs Gemische aus Schwefelsäure und Wasser wie schon erwähnt, überhaupt nicht als Salzlösungen betrachtet werden dürfen, sondern, da das einfach Schwefelsäurehydrat als solches eigene Spannung und einen festen Siedepunkt hat, als Gemische von einfach Schwefelsäurehydrat und Wasser. Nur in niederen Temperaturen können sie annähernd den für

Salzlösungen gültigen Gesetzen folgen, so lange nämlich das einfach Schwefelsäurehydrat als solches noch keine merkliche Spannung hat. In höheren Temperaturen fallen sie ganz entschieden unter die Klasse von binären Gemischen, welche sich in allen Verhältnissen lösen. Von diesen hat aber Hr. Magnus nachgewiesen ¹⁾, dafs deren Spannkraft im allgemeinen zwischen die der einzelnen Flüssigkeiten fällt. Hr. Regnault theilte später noch einige Zahlen mit ²⁾, aus welchen das gleiche Resultat hervorgeht, ohne dafs man jedoch daraus erkennen könnte, wie die Spannkraft mit der Menge der einen oder anderen angewandten Flüssigkeit sich ändert. Ueberhaupt sind in dieser Richtung noch keine Versuche angestellt, welche uns die Gesetze dieser Vorgänge kennen lehren.

Aus allem dem scheint mir hervorzugehen, dafs auch die Spannkraftsverhältnisse der Gemische aus Wasser und Schwefelsäure nicht mit der von Hrn. Kirchhoff aufgestellten Relation übereinstimmen. Es erübrigt noch zu erklären, wie trotzdem die Rechnung des Hrn. Kirchhoff Zahlen ergeben kann, welche wenigstens für die 6 letzten Gemische sich den von Hrn. Regnault gegebenen anschliessen.

Hr. Kirchhoff hat die Zahlen nach 2 Gleichungen berechnet. Die erste derselben ist

$$\log \frac{\mu}{\pi} = C - \frac{31,28}{273+t} \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (1)$$

worin C eine von t unabhängige Gröfse, t die Temperatur nach Graden der Centesimalscala gerechnet, Q die Wärmemenge bedeutet, welche bei der Mischung von 1 Aequivalent $\text{SO}^3 + \text{HO}$ mit x Aequivalenten Wasser frei wird.

Die Werthe von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ sind für die Mischungen, bei denen sich Uebereinstimmung der Zahlen findet, von Hrn. Kirchhoff nach einer Thomsen'schen Gleichung berechnet folgende:

1) Pogg. Ann. Bd. 38, S. 93. Bd. 93, S. 580.

2) *Comptes rendus* Bd. XXXIX und Pogg. Ann. Bd. 93, S. 573.

| x | $\frac{\partial Q}{\partial x}$ | x | $\frac{\partial Q}{\partial x}$ |
|-----|---------------------------------|-----|---------------------------------|
| 4 | 9,36 | 9 | 2,68 |
| 5 | 6,79 | 11 | 1,90 |
| 7 | 4,04 | 17 | 0,88 |

Nun berechnet Hr. Kirchhoff zunächst aus der größten der bei jedem Gemisch von Hrn. Regnault gemessenen Spannkkräfte nach Gleichung (1) C für jedes Gemisch, und dann daraus die Spannkkräfte desselben. Es ist klar, daß auf diese Weise die Abweichungen unmöglich groß seyn können, da der Factor von $\frac{\partial Q}{\partial x}$ zwischen diesen Temperaturgränzen durchschnittlich nur zwischen 0,0690 u. 0,0759 schwankt. Dazu kommt noch, daß die 3 ersten Reihen $\text{SO}^3 + 5\text{HO}$, $\text{SO}^3 + 6\text{HO}$, $\text{SO}^3 + 8\text{HO}$, bei denen der Einfluß des zweiten Gliedes der Gleichung am größten ist, diejenigen sind, deren Verhältniß $\frac{\mu}{\pi}$ bei steigender Temperatur geringe wächst. Uebrigens sind aber die Abweichungen in niederen Temperaturen durchschnittlich nicht nur relativ, sondern auch absolut die größten, wie es auch nach dem ausgeführten seyn muß.

In dieser Gleichung macht Hr. Kirchhoff die Annahme, daß der Dampf des reinen Wassers ebenso als der der Gemische, sich wie ein vollkommenes Gas verhalte. Er erhält dadurch einen Ausdruck für eine Constante K (siehe Pogg. Ann. Bd. 103, S. 200 und 183), durch welchen die allgemeine Gleichung jene einfachere Form erhält. In Gleichung (2) macht Hr. Kirchhoff diese Annahme nicht, sondern er berechnet jene Constante aus der Gleichung, indem er zunächst zwei Werthe der von Hrn. Regnault beobachteten Spannkkräfte als bekannt voraussetzt. Anstatt der ersten Gleichung

$$\log \mu = C + \log \pi - \frac{21,28}{273+t} \frac{\partial Q}{\partial x}$$

wird dieselbe dann

$$\log \mu = C - 4,726 \log(273+t) - \frac{2859}{273+t} - \frac{21,28}{273+t} \frac{\partial Q}{\partial x}, \quad (2)$$

wo C natürlich eine andere Bedeutung hat als vorhin und für jedes Gemisch aus der größten der beobachteten Spannkraft berechnet wird.

Dafs hier der Einflufs des letzten Gliedes der Gleichung noch unbedeutender ist, sieht man sofort.

Es kann in diesen lediglich auf das Thatsächliche fusenden Bemerkungen nicht meine Aufgabe seyn, auszuführen, wo etwa die Annahmen des Hrn. Kirchhoff nicht strenge richtig sind. Ich will nur hinzufügen, dafs meiner Ansicht nach die Ungenauigkeit in dem Gleichsetzen der Wirkungsgröfse für den Auflösungsprocefs mit dem Ausdruck:

$K \cdot Q$

besteht, in welchem Q die bei der Lösung gebundene oder frei werdende Wärme, K das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit bedeutet. Denn bei der Auflösung einer Substanz spielt aufser der verbrauchten Wärme auch die Molecularanziehung des Lösungsmittels zur zu lösenden Substanz eine grofse Rolle, wie die keineswegs unbedeutende Contraction der Lösung beweist. Es wird sich wohl an einer andern Stelle Gelegenheit bieten, den Nachweis für diese meine Ansicht zu liefern.

Marburg d. 26. October 1858.

IX. Ueber einen elektrischen Influenzversuch;
von P. Riefs.

Seit einigen Jahren hat Prof. Volpicelli in Rom eine Reihe von Briefen über die elektrische Influenz und verwandte Gegenstände geschrieben, die in den *Comptes rendus* der Pariser Academie Aufnahme gefunden haben. Es werden in diesen Publicationen theils neue Versuche beigebracht, theils bekannte Versuche, die längst eine genügende Erklärung erfahren haben, einer längst als unrichtig erkann- ten Deutung unterworfen. Unter den neuen Versuchen sind nur die auffällig, durch welche gezeigt werden soll, daß durch Reibung einer Metallstange mit einem Metall- ringe, an dem mit Schellack bekleideten Ende der Stange die eine oder andere Elektrizitätsart erregt wird, je nach der Richtung der Reibung, und daß eine Glaskugel und ein Diamant getrübt wird durch die in ihnen erregte In- fluenzelektricität. Obgleich schon längere Zeit nach diesen seltsamen Angaben verflossen ist, hat keine Bestätigung die- selben gestützt, und es war von vornherein wahrscheinlich, daß sie auf mangelnder Vorsicht beim Experimente beru- hen. Die Deutung alter Versuche geschieht ohne die nö- thige Berücksichtigung, wahrscheinlich selbst ohne hinläng- liche Kenntniss der maafsgebenden Abhandlungen, welche diese Versuche betreffen. Wenn z. B. Hr. Volpicelli es *une conséquence évidemment absurde* nennt, daß auf einem influencirten Leiter beide Elektrizitäten mit Tension vorhan- den sind (*Compt. rend.* 44. 917), so kann ihm nicht be- kannt seyn, daß die Thatsache experimentell ganz außer Zweifel gesetzt und theoretisch von Poisson in seiner be- rühmtesten Abhandlung aus mechanischen Principien her- geleitet worden ist. Unter diesen Umständen war ein schäd- licher Einfluß der gemachten Angaben und Behauptungen auf die Wissenschaft nicht zu befürchten, und ich durfte mich dem unerfreulichen Geschäfte des Widerlegens ent-

ziehen, zumal da Belli diels Geschäft bereits übernommen hatte. Es war zu hoffen, daß durch die Versuche Belli's und eigenes Studium Hr. Volpicelli zu gesunderen, dem Stande der Wissenschaft angemessenen Ansichten über die Influenz gelangen würde. Diels ist leider bis jetzt nicht geschehen, und noch in den *Comptes rendus* des October finden wir in zwei Briefen des Hrn. Volpicelli an Regnault Behauptungen, die Allem widersprechen, was wir von der Influenz Sicheres wissen. Einige Schuld an dieser Beharrlichkeit im Irrthume müssen wir de la Rive beimesen, der die Ansichten des Hrn. V. nicht streng zurückgewiesen, ja sogar einen Versuch, der diese Ansichten stützen soll, der Aufmerksamkeit der Physiker empfohlen hat (*Traité d'électr.* 3. 686). Ich folge dieser Aufforderung und will, so kurz als möglich, die Bedeutung jenes Versuches angeben, nachdem ich an einiges Historische erinnert habe.

Ein elektrisirter Körper erregt in einem nahestehenden isolirten Leiter Elektrizität, die der erregenden ungleichnamig ist (Influenzelektrizität erster Art), und Elektrizität, die jener gleichnamig ist (Influenzelektrizität zweiter Art). Die Erscheinung der Influenz ist nicht an der Wirkung der gleichnamigen Elektrizität entdeckt worden, die niemals bestritten worden ist, sondern an der Wirkung der ungleichnamigen, die in neuerer Zeit in Zweifel gezogen wurde. Canton fand, daß zwei Elektrometerpendel, unter die er eine positiv elektrisirte Glasstange hielt, mit negativer Elektrizität divergiren. Die sich nach ihm zuerst mit der Influenz beschäftigten, Aepinus, Wilcke, Coulomb, Volta, hatten daher nicht die leisesten Zweifel an der Wirksamkeit der ungleichnamigen Elektrizität, die erst auftauchten, nachdem Lichtenberg den unglücklichen Einfall gehabt hatte, diese Elektrizität mit der latenten Wärme zu vergleichen. Auch trug dazu der Umstand bei, daß der erste Influenzversuch durch einen andern verdrängt wurde, der zu Maafsbestimmungen geeigneter war. Es wurde durch Aepinus, und besser durch Coulomb, der der Influenz

ausgesetzte Leiter mit einer kleinen isolirten Metallscheibe berührt und diese, entfernt von dem erregenden Körper, an einem Elektroskope geprüft. Man fand so, daß durch Influenz auf einen isolirten Metalleylinder ein kleiner, dem erregenden Körper naher Theil des Cylinders mit ungleichnamiger, ein großer, entfernter Theil mit gleichnamiger Elektricität versehen wurde, und daß zwischen beiden Theilen eine nicht elektrische Zone lag. Die Erregung war um so stärker, je länger der Cylinder, am stärksten, wenn er unendlich lang, also nicht isolirt war, wobei natürlich nur die eine, ungleichnamige Elektricität der Prüfung unterlag. Diefes wurde ein Hauptversuch der ganzen Lehre von der Influenz. De Luc sprach der ungleichnamigen Elektricität die Beweglichkeit ab, gestand ihr aber die Fähigkeit zu, auf sich selbst und fremde Elektricität abstoßend und anziehend zu wirken. Pfaff leugnete auch diese Fähigkeit und stellte die ungleichnamige Elektricität als gänzlich wirkungslos dar, nahm jedoch diese Meinung zurück, nachdem Ohm und ich selbst das Unhaltbare derselben aufgezeigt hatten. Später hat Knochenhauer an der Wirksamkeit der ungleichnamigen Elektricität Zweifel gehegt, die nach Faraday's früheren Versuchen unbegründet erschienen und durch Fechner vollständig beseitigt wurden. Ohne von diesen Controversen Kenntniß zu haben, ging Melloni gänzlich in die frühere Vorstellungsweise von Pfaff zurück. Auch er erklärte den Hauptversuch für vollkommen richtig, aber auch er wollte daraus schliessen, daß die ungleichnamige Elektricität nur Wirksamkeit besitze, nachdem der erregende Körper entfernt, nicht während er anwesend war. Von dieser Meinung suchte ihn Faraday in einem Briefe abzubringen, und wir dürfen annehmen, daß nur der unmittelbar danach erfolgte Tod den ausgezeichneten Physiker verhindert hat, seinen irrigen Schluß zu widerrufen.

Der von de la Rive hervorgehobene Versuch des Prof. Volpicelli besteht darin, daß ein influencirter isolirter Metalleylinder an verschiedenen Punkten seiner Ober-

fläch
die a
allen
Pun
mit
und
loni
tät k
oben
dafs
aufg
nahm
ten.
nöth
völl
chen
Brie
geän
festi
sche
auf
letz
Daf
dem
fun
den
nam
zus
anz
mul
flue
der
Die
bre
reg
tris
rein

fläche mit einer sehr kleinen Prüfungsscheibe berührt wird, die an einem dünnen Glasstabe befestigt ist. Es soll an allen geprüften Punkten des Cylinders, selbst an dem Punkte, der dem erregenden Körper am nächsten lag, die mit diesem gleichnamige Elektricität gefunden worden seyn, und es wird darin eine Bestätigung gesehen der von Melloni gehegten Meinung, dafs die ungleichnamige Elektricität keine Tension besitzt. Man sieht, dafs dies genau der oben erwähnte Hauptversuch ist, nur mit dem Unterschiede, dafs hier zum ersten Male nur die gleichnamige Elektricität aufgefunden wurde, während alle Beobachter, ohne Ausnahme, auch die ungleichnamige Elektricität gefunden hatten. Unter der Annahme, dafs Hr. Volpicelli mit der nöthigen Umsicht experimentirt habe, ist seine Beobachtung völlig unerklärlich; doch mufs diese Beobachtung nicht sicher gewesen seyn, da Hr. V. nach seinem neuesten (sechsten) Briefe an Regnault das Prüfungsmittel bei dem Versuche geändert hat. Statt der einfachen, an einem Glasstiele befestigten, Prüfungsscheibe gebraucht er jetzt eine Messingscheibe von 1 Millim. Höhe und Breite, die mit Schellack auf eine 5 Millim. breite Messingscheibe gekittet ist, welche letztere an einem Messingstiele mit der Hand gehalten wird. Dafs mit einer so zusammengesetzten Prüfungsscheibe auf dem influencirten Cylinder nur gleichnamige Elektricität gefunden wurde, ist nicht auffallend. An dem, dem erregenden Körper nächsten Ende des Cylinders ist die ungleichnamige Elektricität am stärksten, aber selbst da konnte die zusammengesetzte Prüfungsscheibe diese Elektricität nicht anzeigen. Bei Aulegung der Prüfungsscheibe an dies Ende mufste die 5 Millim. breite Scheibe ungleichnamige Influenzelektricität erhalten, und zwar stärkere als der Cylinder selbst, weil sie nicht isolirt, dieser aber isolirt war. Diese ungleichnamige Elektricität mufste in der 1 Millim. breiten Scheibe eine mit ihr ungleichnamige Elektricität erregen, die folglich mit der Elektricität des ursprünglich elektrisirten Körpers gleichnamig war. Der Versuch ist nicht rein, da zugleich die 1 Millim. breite Scheibe durch den

ursprünglich elektrisirten Körper in entgegengesetzter Weise erregt, und daher die Differenz zweier entgegengesetzten Wirkungen beobachtet wird. Wenn der Versuch den angegebenen Erfolg hat, zeigt er, was wir längst wissen und leichter zeigen können, daß die ungleichnamige Influenz-elektricität vollkommen wirksam ist und wieder influencirend wirkt. Hr. Volpicelli hat diesen Versuch als Beweis gebraucht dafür, daß die ungleichnamige Elektricität während der Influenz keine Tension besitzt; er hat also, dessen unbewußt, das Entgegengesetzte bewiesen von Dem, was er beweisen wollte.

**X. Die diesjährigen Ueberschwemmungen in Schlesien und am Harz und ihre Ursachen;
von H. W. Dove.**

Nach einer ungewöhnlich lange anhaltenden Dürre sind am Ende des Juli und zu Anfang des August dieses Jahres die Gegenden des Harzes, Erzgebirges, und Riesengebirges von so heftigen Regengüssen betroffen worden, daß die Spuren der durch das Austreten der Gebirgsgewässer entstandenen Verwüstungen sich lange nicht verwischen werden. Wer auf dem Wege von Warmbrunn in Schlesien nach der Josephinenhütte gesehen hat, wie an vielen Stellen die nach Böhmen führende Chaussee auf große Strecken hin spurlos verschwunden, wie an ihrer Stelle mächtige, wild über einander gethürmte Felsblöcke zeigen, daß der sonst so unscheinbare Zacken des ganzen Thales sich als seines Bettes bemächtigt hat, wird natürlich fragen, welche Wassermenge als Regen herabfiel, um so zerstörende Wirkungen hervorzubringen.

Der Regenmesser der Josephinenhütte ergiebt für die Woche vom 29. Juli bis 4. August auf einen Pariser Qua-

draht
301.
und
am
wäh
niem
etwa
am
8 L
Brü
die
gen
dem
zige
umf
Insti
U
nen
mess
für
sind

Frank
Trier
Neun
Bopp
Cöln
Crefe
Cleve
Nord
Emde
Linge
Lönn
Olden
Jever
Elsle
Mün

draufufs folgende Werthe in Kubikzollen: 195,4, 145,6, 14,4, 301,2, 405,0, 184,1, 193,4, also genau 10 Zoll Regenhöhe, und zwar von Morgens 6 Uhr am 1. bis Morgens 6 Uhr am 2. August 650 Kubikzoll, also 5 Zoll 4 Linien Höhe, während diese in Warmbrunn in derselben Zeit 3 Zoll 4 Linien betrug. Am Harz traten diese mächtigen Niederschläge etwas früher ein. Auf dem Brocken war die Regenhöhe am 30. Juli 15 Linien, am 31. bis Abends 8 Uhr 4 Zoll 8 Linien. Um diese Zeit wurde in Ilsenburg eine massive Brücke fortgerissen, auf welcher 6 Personen sich befanden, die in den Fluthen umkamen. In Clausthal war die Regenhöhe am 30. 10 Linien, am 31. 3 Zoll 5 Linien. Aus dem Erzgebirge fehlen mir Messungen, da Sachsen die einzige Lücke bildet in dem das ganze nördliche Deutschland umfassenden Beobachtungsnetze unseres meteorologischen Instituts.

Um die Verbreitung der Erscheinung beurtheilen zu können, stelle ich im Folgenden die im Juli und August gemessenen Regenhöhen zusammen, denen ich zur Vergleichung für die Orte, wo längere Beobachtungsreihen vorhanden sind, die mittleren Werthe dieser Monate hinzufüge.

Regenhöhe in Pariser Linien.

| | Juli | August | Juli | August |
|-------------------------|-------|--------|-----------------|--------|
| | 1858 | | mittlere Werthe | |
| Frankfurt a. M. | 23,40 | 29,10 | 23,21 | 22,94 |
| Trier | 30,32 | 34,53 | 34,40 | 34,41 |
| Neunkirchen | 35,09 | 22,07 | 30,05 | 28,08 |
| Boppard | 18,73 | 30,74 | 29,46 | 33,29 |
| Cöln | 48,14 | 62,09 | 26,21 | 29,47 |
| Crefeld | 33,00 | 35,00 | 26,84 | 33,21 |
| Cleve | 58,54 | 52,62 | 33,49 | 25,85 |
| Norderney | 51,77 | 33,87 | | |
| Emden | 41,80 | 27,35 | 35,93 | 24,17 |
| Lingen | 46,19 | 46,43 | 50,25 | 31,13 |
| Löningen | 34,01 | 35,97 | | |
| Oldenburg | 40,96 | 20,03 | | |
| Jever | 54,90 | 24,45 | | |
| Elstfeld | 49,70 | 29,80 | | |
| Münster | 21,71 | 22,48 | 30,25 | 29,60 |

| | Juli | August | Juli | August |
|---------------------------------|--------|--------|-----------------|--------|
| | 1858 | | mittlere Werthe | |
| Gütersloh | 64,23 | 22,48 | 37,20 | 32,44 |
| Paderborn | 71,67 | 21,04 | 32,51 | 36,27 |
| Hannover | 71,50 | 29,08 | 43,31 | 23,93 |
| Lüneburg | 50,54 | 16,42 | 35,17 | 29,36 |
| Otterndorf | 57,33 | 19,91 | 35,81 | 34,17 |
| Göttingen | 60,56 | 14,47 | | |
| Clausthal | 125,96 | 53,00 | 71,63 | 67,97 |
| Brocken | 149,49 | 67,74 | 76,20 | 69,21 |
| Heiligenstadt | 75,79 | 38,17 | 33,03 | 33,46 |
| Mühlhausen | 40,47 | 38,92 | 20,21 | 21,30 |
| Erfurt | 89,44 | 38,47 | 28,89 | 22,14 |
| Halle | 73,96 | 50,08 | 27,97 | 21,33 |
| Torgau | 71,96 | 50,67 | 29,26 | 24,52 |
| Berlin | 104,59 | 39,88 | 26,95 | 25,54 |
| Potsdam | 85,61 | 52,66 | 24,15 | 22,04 |
| Salzwedel | 57,93 | 47,40 | 28,58 | 26,60 |
| Altona | 39,37 | 21,61 | | |
| Neumünster | 41,28 | 30,96 | | |
| Kiel | 25,96 | 14,51 | | |
| Sylt | 22,76 | 18,12 | | |
| Eutin | 35,81 | 21,55 | | |
| Neustadt a. d. Ostsee | 30,36 | 27,40 | | |
| Lübeck | 33,50 | 31,80 | | |
| Schönberg | 48,55 | 41,29 | 39,22 | 29,57 |
| Poel | 40,25 | 22,58 | 27,82 | 24,35 |
| Schwerin | 41,63 | 24,57 | 29,47 | 26,31 |
| Rostock | 29,03 | 25,20 | | |
| Goldberg | 48,62 | 27,76 | | |
| Sülz | 41,54 | 20,06 | | |
| Wustrow | 26,92 | 22,13 | 21,78 | 18,51 |
| Putbus | 42,88 | 15,12 | 27,67 | 39,61 |
| Stettin | 42,64 | 22,30 | 22,21 | 32,86 |
| Hinrichshagen | 51,00 | 11,75 | 27,36 | 31,55 |
| Frankf. a. d. O. | 65,42 | 34,86 | 30,44 | 27,89 |
| Görlitz | 90,38 | 73,63 | 31,73 | 38,58 |
| Zechen | 53,49 | 49,62 | 29,80 | 36,15 |
| Breslau | 60,08 | 101,35 | 24,50 | 26,85 |
| Ratibor | 27,30 | 40,92 | 32,79 | 41,94 |
| Posen | 64,02 | 45,36 | 31,02 | 27,13 |
| Conitz | 24,27 | 17,31 | 16,22 | 31,92 |
| Cöslin | 41,42 | 33,27 | 24,76 | 31,99 |
| Colberg | 33,28 | 39,73 | | |
| Schöneberg | 55,88 | 13,63 | 39,42 | 37,97 |
| Königsberg | 14,62 | 22,55 | 25,38 | 34,23 |
| Arys | 50,87 | 22,22 | 35,88 | 30,52 |
| Tilsit | 12,50 | 67,00 | 27,78 | 30,93 |

Mai
 term
 und
 der
 tig
 Ein
 auf
 sey.
 such
 gen
 geb
 er u
 die
 fsig
 auff
 in d
 dur
 steh
 eine
 lung
 steig
 dur
 schl
 gew
 acht
 Beo
 gen
 gige
 dam
 nen
 in d
 die
 hing
 mitt

Man sieht, dafs, während von Trier bis Frankfurt am Main die gewöhnliche Wassermenge gefallen, diese am untern Rhein und in Westphalen entschieden gröfser wird, und eine ungewöhnliche Höhe am nordwestlichen Abhange der norddeutschen Gebirge erhält. Der überall gleichzeitig beobachtete Nordwestwind deutet, sowie das frühere Eintreten der Erscheinung in den westlichen Gegenden, darauf hin, dafs die Ursache nach Nordwesten hin zu suchen sey.

Ich habe in früheren Abhandlungen nachzuweisen gesucht, dafs die in Deutschland Ende Juni beginnende Regenzeit, welche zu dem bekannten Satze Veranlassung gegeben: »vor Johanni bete um Regen, nach Johanni kommt er ungebeten«, ihren Grund darin hat, dafs im Sommer sich die Temperatur im Innern des Continents unverhältnismäfsig steigert, während dagegen die des atlantischen Oceans auffallend zurückbleibt, die Luft über dem Meere daher in die erwärmte aufgelockerte des Continents eindringt und durch die Vermischung beider mächtige Niederschläge entstehen. Es ist nun von selbst einleuchtend, dafs wenn in einem bestimmten Jahre durch anomale Temperaturvertheilung sich dieser Gegensatz in dem angegebenen Sinne noch steigert, die nothwendige Folge auch eine Steigerung der durch diese Temperatur-Differenz hervorgerufenen Niederschläge seyn wird. Dafs diels nun in diesem Jahre in ungewöhnlichen Grade der Fall war, zeigen schon die Beobachtungen unseres verhältnismäfsig doch nur beschränkten Beobachtungsgebietes.

Ich habe für 30 Stationen aus zehnjährigen gleichzeitigen Beobachtungen die mittleren Werthe der sechs fünfjährigen Zeiträume vom 5. Juli bis 3. August berechnet und damit die im Jahre 1858 für denselben Zeitschnitt erhaltenen Werthe verglichen. Zahlen ohne Zeichen bedeuten in der folgenden Tafel den beobachteten Ueberschufs über die normale mittlere Wärme; Zahlen mit negativen Zeichen hingegen, dafs die Temperatur in diesem Jahre unter den mittleren Werth des zehnjährigen Zeitraums herabsank.

| | 5. bis 9.
Juli | 10 bis 14.
Juli | 15. bis 19.
Juli | 20. bis 24.
Juli | 25. bis 29.
Juli | 30. Juli bis
3. August |
|------------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------|
| Memel . . . | 1,73 | 3,74 | 5,51 | 5,28 | — 0,55 | 2,61 |
| Tilsit . . . | 0,56 | 3,28 | 5,52 | 4,99 | — 1,27 | 2,27 |
| Arys . . . | 1,27 | 1,96 | 3,65 | 3,86 | — 0,37 | 1,05 |
| Königsberg . . | 1,25 | 1,25 | 4,52 | 3,99 | — 1,28 | 1,82 |
| Hela . . . | 1,02 | 0,99 | 3,53 | 4,68 | — 0,49 | 0,45 |
| Danzig . . . | 1,09 | 1,44 | 3,87 | 4,81 | — 0,67 | — 0,14 |
| Schöneberg . . | 1,87 | 1,56 | 5,07 | 4,06 | — 2,17 | 0,55 |
| Conitz . . . | 2,18 | 1,12 | 4,60 | 3,65 | — 1,71 | — 0,08 |
| Bromberg . . . | 1,83 | 0,74 | 3,95 | 2,59 | — 1,30 | 0,78 |
| Posen . . . | 2,11 | — 0,40 | 3,47 | 3,31 | — 2,07 | — 1,43 |
| Ratibor . . . | 1,96 | — 0,41 | 2,24 | 1,72 | 0,17 | — 1,79 |
| Breslau . . . | 0,50 | — 0,82 | 2,17 | 2,26 | — 0,89 | — 2,32 |
| Zechen . . . | 0,50 | — 1,13 | 2,05 | 2,06 | — 1,45 | — 2,07 |
| Görlitz . . . | 0,77 | — 1,82 | 2,32 | 1,58 | — 1,35 | — 2,70 |
| Frankf. a. d. O. | 0,31 | — 2,06 | 2,57 | 1,93 | — 2,24 | — 1,88 |
| Cöslin . . . | 1,15 | 0,48 | 3,85 | 2,79 | — 2,36 | — 0,14 |
| Stettin . . . | 1,00 | — 0,83 | 3,58 | 3,15 | — 1,94 | — 1,38 |
| Hinrichshagen . | 1,15 | — 0,34 | 3,21 | 2,18 | — 1,77 | — 0,99 |
| Salzwedel . . | 0 | 0,04 | 3,56 | 1,32 | — 1,68 | — 1,14 |
| Berlin . . . | 0,61 | — 1,63 | 3,16 | 2,19 | — 1,95 | — 1,85 |
| Torgau . . . | 0,21 | — 2,07 | 2,96 | 1,13 | — 1,63 | — 3,00 |
| Erfurt . . . | — 0,69 | — 1,20 | 2,20 | — 0,02 | — 1,93 | — 3,24 |
| Heiligenstadt . | — 0,85 | — 1,24 | 2,82 | 0,32 | — 1,22 | — 2,26 |
| Gütersloh . . | — 0,77 | — 0,39 | 3,04 | 0,49 | — 1,36 | — 2,21 |
| Paderborn . . | — 0,71 | — 0,49 | 2,90 | 0,59 | — 1,41 | — 2,30 |
| Cleve . . . | — 0,36 | — 0,06 | 3,70 | 0,46 | — 0,41 | — 2,17 |
| Cöln . . . | — 1,49 | — 1,20 | 2,78 | — 0,86 | — 1,82 | — 2,17 |
| Boppard . . . | — 1,73 | — 0,42 | 2,73 | 0,16 | — 1,05 | — 2,73 |
| Neunkirchen . | — 2,41 | — 1,46 | 2,36 | — 0,32 | — 1,67 | — 2,97 |
| Trier . . . | — 2,26 | — 0,96 | 2,28 | — 0,33 | — 1,19 | — 2,94 |

Schon zu Anfang des Zeitraums vom 5. bis 9. Juli zeigt sich in Preussen, Pommern und Schlesien bis nach Sachsen hin eine Temperaturerhöhung, am Rhein eine Abkühlung, die sich in dem darauf folgenden Abschnitt vom 10. bis 14. Juli etwas weiter östlich ausbreitet; aber nun tritt eine neue starke Temperatur-Erhöhung hervor, die in Ostpreussen viel stärker ist als weiter westlich, denn in Memel ist sie $5\frac{1}{2}$, in Trier nur $2\frac{1}{4}$. Vom 10. bis 24. wird das Extrem noch gröfser, Cöln zeigt schon eine Temperaturerniedrigung von fast einem Grad, während der Ueberschufs in Memel noch 5 Grad beträgt. Die schon in gewöhnlichen Verhältnissen das Einströmen der Luft vom atlantischen Ocean bedingende Temperatur-Differenz steigert sich also hier noch von der

russischen bis zur holländischen Gränze hin um volle 6 Grade. Wird man sich nun wundern, daß die kalte feuchte Luft des Oceans hereinbricht und in der Wärmeabnahme, die sie erzeugt, den Wasserdampf niederschlägt, der in einer vorher so ungewöhnlich gesteigerten Verdunstung sich in dem Luftkreise verbreitet hatte? Wie deutlich tritt diese Abkühlung in den letzten beiden Spalten hervor; aber da es ein Nordwest war, der sie hervorrief, in der Mitte des Gebietes am stärksten, nur unbedeutend an der östlichen Gränze.

Die Weichselüberschwemmung im Jahre 1855 hatte ihren Grund in einer relativen anomalen Wärmeerhöhung im oberen Laufe des Stromes, wie ich in dem Aufsätze über das Klima des preussischen Staates gezeigt habe. Der furchtbare Sturm vom 1. Januar 1855, welcher die Insel Wangeroge fast zerstörte, entstand durch eine barometrische Differenz von 23 Linien zwischen Upsala und Lissabon, die auf dem Gebiete des preussischen Staates zwischen Tilsit und Trier allein $13\frac{1}{2}$ Linien betrug. Man sieht also, daß durch gleichzeitige Beobachtungen auffallende Naturerscheinungen sich auf ihre Gründe zurückführen lassen, desto leichter allerdings, je ausgedehnter das Gebiet ist, auf welchem beobachtet wird. Ob die Ueberschwemmungen in Nord-Deutschland nur das erste Ergebniss jenes Einstürzens eines feuchten kalten Nordwestwindes in eine unverhältnissmäßig erwärmte continentale Luftmasse, und die aus Ungarn und der Türkei berichteten Ueberschwemmungen eine Fortsetzung jenes Eindringens gewesen, indem die primäre Ursache einer noch stärkeren Auflockerung dann weiter nach Südost hin gelegen, wird sich erst später beurtheilen lassen, wenn Beobachtungen aus jenen Gegenden vorliegen. Diese können aber nur entscheidende Ergebnisse liefern, wenn das jetzt Beobachtete verglichen wird mit dem mittleren Werthe, welcher demselben Zeitraume in einer längeren Jahresreihe entspricht. Das bloße Ueberschicken direct beobachteter Werthe vermittelt des Telegraphen fruchtet wenig, denn Niemand kann erndten, ohne daß er gesäet. Die Saat aber ist die Bestimmung der mittleren Werthe, die erst darüber entscheiden lassen, ob das Beobachtete eine besondere Beachtung verdient oder in den Kreis des Gewöhnlichen fällt.

XI. Leichte Bereitungsart von vollkommen reinem Platinmohr; von C. Brunner sen.

Man erhitzt in einer flachen Schaaale trockenes oxalsaures Eisenoxyd (durch Niederschlagen von Eisenvitriol mit Oxalsäure bereitet und gehörig ausgewaschen) bis zum anfangenden Verglimmen, setzt alsdann unter Umrühren die Erhitzung fort, bis sich das Salz vollständig in Oxyd verwandelt hat. Das so dargestellte höchst feine Pulver wird in einer Glasröhre bei einer kaum zum anfangenden Glühen gesteigerten Temperatur durch einen Strom trocknen Wasserstoffgases reducirt. Nach gänzlichem Erkalten im Gasstrom schüttet man das zuweilen pyrophorische Präparat in eine Schaaale mit Wasser und zerdrückt es darin mit einem Pistill durch gelindes Reiben. Man trägt nun von diesem mit Wasser angerührten metallischen Eisen so lange kleine Portionen in eine verdünnte, mit einem geringen Ueberschufs von Salzsäure vermischte Lösung von Platinchlorid, bis diese nach kräftigem Schütteln und einigem Hinstellen gänzlich entfärbt erscheint. Der erhaltene Niederschlag wird nun nach Abgießen der Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit concentrirter Salpetersäure gekocht, bis der letzte Auszug keine bemerkenswerthe Menge Eisen enthält, zuletzt die anhängende Salpetersäure durch eine schwache Kalilösung entfernt.

Das so dargestellte Präparat erscheint als ein amorphes schwarzes Pulver; durch Reiben in einer Achatschaaale nimmt es eisenhaltigen Glanz an. Beim Erhitzen in einem Platinlöffel kommt es bei etwa 200 Grad plötzlich ins Glühen und verwandelt sich unter Verdoppelung seines Volumens in die gewöhnliche Form, dem Platinschwamm ähnlich. Mit einem Tropfen Alkohol befeuchtet, geräth es ebenfalls nach 1 bis 2 Sekunden ins Glühen unter Verwandlung in die gewöhnliche Form. (Aus d. Berner Mitthl. vom Hrn. Verf. übersandt).